



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 133035

(51) Int. Cl.² C 07 C 113/04

(21) Patentsøknad nr. 1907/70
(22) Inngitt 19.05.70
(23) Løpedag 19.05.70

(41) Alment tilgjengelig fra 21.11.70
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 17.11.75
(30) Prioritet begjært 20.05.69, USA, nr. 826297

(54) Oppfinnelsens benevnelse Lysfølsomme forbindelser og fremgangsmåte for fremstilling av disse.

(71)(73) Søker/Patenthaver AZOPLATE CORPORATION,
558 Central Avenue, Murray Hill,
N.J. 07974, USA.

(72) Oppfinner TEUSCHER, Leon A., Webster, N.Y., USA.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 2498722, 2649373, 3235383, 3235384,
3236646, 3277074

133035

Oppfinnelsen dreier seg om nye, lysfølsomme forbindelser, til anvendelse som kopieringsmateriale og fremgangsmåte for fremstilling av disse.

Det er kjent å bruke lysfølsomme aromatiske diazoniumforbindelser for å sensitivere reproduksjonsmateriale beregnet for fremstilling av enkeltkopier eller trykkplater.

Man har med fordel benyttet diazoniumsalter med flere diazoniumgrupper i molekylet og med høy molekylvekt, spesielt for fremstilling av tonede bilder eller planografiske trykkoriginaler, hvor reproduksjonssjiktet gjøres uoppløselig eller oleofilt ved lyspåvirkning. Disse diazoniumforbindelser har vanligvis harpikskarakter og fremstilles f.eks. ved å innføre diazoniumgrupper i fenolformaldehyd-kondensasjionsharpikser, enten ved nitrering, reduksjon og diazotering eller på andre kjente måter. De således fremstilte diazoharpikser har imidlertid noen ulemper, f.eks. svært liten lagringsbestandighet, og har derfor ikke funnet praktisk betydning.

Polyfunksjonelle diazoniumsalter har vært fremstilt på en annen måte, ved at visse aromatiske diazoniumsalter kondenseres i et surt kondenseringsmedium med aktive karbonylforbindelser, særlig formaldehyd. Denne type høymolekylære diazoniumforbindelser brukes i stor målestokk for fremstilling av reproduksjonsmateriale, særlig for produksjon av trykkoriginaler. Blant disse forbindelser, som f.eks. beskrives i U.S. patenter nr. 2.063.631 og 2.667.415, har spesielt kondensasjonsprodukter mellom difenylamindiazoniumsalter og formaldehyd oppnådd stor teknisk betydning.

Fremstilling av slike og lignende diazoharpikser beskrives videre i U.S. patenter nr. 2.679.498, 3.050.502,

133035

3.311.605, 3.163.633, 3.406.159 og 3.277.074.

Fremstilling av tonede bilder ved å kombinere slike diazoharpikser med hydrofile kolloider og om ønsket fargestoffer eller pigmenter i forbindelse med reproduksjonssjikt, beskrives f.eks. i U.S. patenter nr. 2.100.063, 2.687.958 og 3.010.389.

Den aller største betydning har imidlertid denne klasse diazoharpikser fått i forbindelse med reproduksjonsmateriale for fotomekanisk produksjon av planografiske og offset-trykkplater eller -originaler. Diazoharpiksene kan brukes i reproduksjonssjiktene i disse materialer uten andre tilsetninger, eller f.eks. i kombinasjon med vannoppløselige kolloider eller med vannoppløselige polymere som ikke er lysfølsomme. Eksempler på egnede underlag eller bærelag for disse reproduksjonssjikt er vannresistente papirtyper med egnet litografisk overflate, f.eks. overflateforsåpet celluloseacetat, metallunderlag som aluminium, sink, kobber, messing, krom, niob og tantal, multimetalliske underlag og litografisk sten. Man foretrekker metallunderlag når det skal lages store opplag, og aluminium blir vanligvis benyttet.

Bruk av metall som underlagsmateriale for reproduksjonssjikt som inneholder de oppførte diazoharpikser har blant annet den ulempe at adhesjonen mellom diazoharpiksene eksponeringsprodukter på metallunderlaget vanligvis ikke er særlig god og videre at metallet kan ha en viss dekomponeringsvirkning på diazoharpiksen.

Man har kommet med en rekke forslag for å unngå disse ulemper, f.eks. å forbehandle metalloverflaten med silikater (U.S. patent nr. 2.714.066), med organiske polysyrer (U.S. patent nr. 3.136.636), med fosfonsyrer eller deres derivater (U.S. patent nr. 3.220.832), med kaliumheksafluorzirkonat (U.S. patent nr. 2.946.683), videre å benytte diazoharpikser fremstilt i fosforsyre (U.S. patent nr. 3.235.384), å tilsette fosforsyre til diazoharpiksene og benytte disse i metallsaltfri tilstand (U.S. patent nr. 3.236.646), og benytte anodiserte aluminiumoverflater.

Til tross for at de har stor teknisk utbredelse, har de kjente diazoharpikser andre ulemper. Med de lavmolekylære

kondensater som byr på fordeler når det gjelder lagringsbestandighet, oppnås bare utilfredsstillende sverte-mottagelighet på eksponeringsproduktene på ikke-metalliske underlag som massen lett kan trenge inn i, f.eks. på overflateforsåpet celluloseacetatfilm.

Andre ulemper med de kjente diazoharpikser ligger i at i form av de vanligvis anvendte dobbeltsalter med sinkklorid og særlig som metallsaltfrie produkter inneholdende fosfat eller lignende anioner, gir reproduksjonssjikt som har stor følsomhet for fuktighet og således overfører fingermerker. Hvis sjiktene behandles skjødesløst, kan sjiktene lett ødelegges.

For å unngå denne ulempe, har man foreslått i U.S. patent nr. 3.300.309 å omsette diazoharpiksene med visse fenolinske kopplingskomponenter for å oppnå addisjonsprodukter som er bare lite oppløselig i vann og gir reproduksjonssjikt som er mindre følsomme for fuktighet. Disse addisjonsprodukter, som inneholder relativt løse bindinger av salt-type eller kompleks-type, kan lett dekomponeres igjen, f.eks. med organiske oppløsningsmidler, og deres stabilitet er på denne måten ikke tilstrekkelig under aller forhold.

Videre er lysfølsomheten ikke tilfredsstillende, særlig for de kjente diazoharpikser som har fremragende varmestabilitet, f.eks. kondensasjonsprodukter mellom 3-alkoksy-4-diazodifenylamin og formaldehyd.

En vanlig ulempe med de hittil mest brukte diazoharpikser består videre i at de bare vanskelig kan opparbeides i metallsaltfri form, f.eks. som klorider, sulfater eller salter med enkle organiske sulfonsyrer, og deres salter er ofte utilstrekkelig oppløselig i organiske oppløsningsmidler.

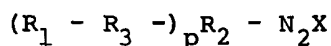
Man har nå funnet at disse ulemper ved tidligere teknikk kan unngås eller i det minste reduseres betraktelig ved å benytte nye diazokondensasjonsprodukter i stedet for de hittil anvendte diazoniumsalter, til ovenstående formål.

Oppfinnelsen vedrører kondensasjonsprodukt av en aromatisk diazoniumforbindelse til anvendelse som lysfølsomt stoff i kopieringsmaterial, idet kondensasjonsproduktet er karakterisert ved at det består av enheter av de generelle typer $A-N_2X$ og B i gjennomsnittlig molforhold mellom 1:0,01 og

133035

4

1:50, som er forbundet ved hjelp av toverdige, fra en kondenserbar karbonylforbindelse utledet mellomledd, idet enhetene $A-N_2X$ er utledet av minst en forbindelse med den generelle formel



hvor

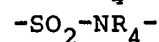
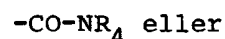
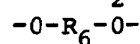
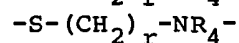
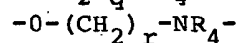
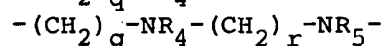
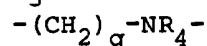
X betegner et anion av diazoniumsaltet,

p betyr 1, 2 eller 3,

R_1 betyr en iso- eller heterocyklisk aromatisk gruppe, som har minst en kondenserbar stilling,

R_2 betyr en arylengruppe av benzen- eller naftalen-serien,

R_3 betyr en enkelbinding eller en av gruppene



hvor

q betegner et tall på 0, 1, 2, 3, 4 eller 5,

r betyr 2, 3, 4 eller 5,

R_4 betyr hydrogen, en alkylgruppe med 1-5 karbonatomer, en aralkylgruppe med 7-12 karbonatomer eller en arylgruppe med 6-12 karbonatomer,

R_5 betyr hydrogen eller en alkylgruppe med 1-5 karbonatomer,

R_6 betyr en arylengruppe med 6-12 karbonatomer,

og enhetene B er utledet fra minst en av følgende forbindelser: aromatiske aminer, fenoler, tiofenoler, fenoleter, aromatiske tioetre, aromatiske hydrokarboner, aromatiske heterocykliske forbindelser eller organiske syreamider, idet disse forbindelser fri for diazoniumgrupper og i surt medium ved minst en stilling i sitt molekyl er i stand til å kondensere med aktiv karbonylforbindelse.

Oppfinnelsens kondensasjonsprodukter har en rekke fordeler i forhold til de kjente materialer som er fremstilt med de hittil kjente diazoharpikser. Mange av de nye diazoblandkondensater trenger ikke inn i visse underlag, f.eks. overflateforsåpet celluloseacetat, i så sterk grad som de kjente diazokondensater. Resultatet er at eksponeringsproduktene som blir tilbake etter fremkalling, har bedre oleofile egenskaper på overflaten. De fleste av de nye reproduksjonsmaterialer har videre øket lysfølsomhet, mindre følsomhet for fuktighet, forbedret forenbarhet med polymere som vanligvis brukes som tilsetningsstoffer i sjiktene, og andre fordeler sammenlignet med de tilsvarende kjente diazoniumsalter, hvilket beskrives mer detaljert i det følgende.

De lysfølsomme kondensasjonsprodukter foreligger i form av diazoniumsalter.

De nye kondensasjonsprodukter kan fremstilles ved i sterkt surt miljø å kondensere minst en aromatisk diazoniumforbindelse med generell formel $A-N_2X$ og minst en forbindelse B, hvilke symboler har ovenstående betydninger, med minst en aktiv karbonylforbindelse i fri form, eller med stoffer som produserer slike karbonylforbindelser.

Praktisk talt alle forbindelser som kan kondensere på kjent måte i sterkt, surt miljø med forbindelser som har reaktive hydrogenatomer, er egnet som aktive karbonylforbindelser for fremstilling av oppfinnelsens kondensasjonsprodukter. Egnede forbindelser er angitt i U.S. patent nr. 2.063.631.

Formaldehyd er sterkt foretrukket som karbonylforbindelse fordi dette stoff er det absolutt mest reaktive og samtidig den billigste forbindelse i denne klasse. De andre alifatiske, aromatiske og heterocykliske aldehyder, og enda mer ketonene, er betraktelig mindre reaktive og dessuten fører de ofte til uønskede sidereaksjoner under kondensasjonsforløpet. Betegnelsen "formaldehyd" i foreliggende beskrivelse og krav omfatter: vandige oppløsninger av formaldehyd, gassformig formaldehyd, formaldehyd-oligomere og -polymere, som trioksan og paraformaldehyd, og andre stoffer som gir formaldehyd, f.eks. urotropin.

Fra U.S. patent nr. 3.277.074 er det kjent en fremgangs-

133035

måte til kondensasjon av difenylamin-diazoniumsalter med formaldehyd i en halogen hydrogensyre. Herved dannes kondensasjonsprodukter hvori difenylamin-diazoniumsaltenheter er knyttet ved hjelp av metylengrupper. Det finnes ingen henvisning til at disse sterkt polare vannoppløselige salter lar seg omsettes sammen med helt upolare forbindelser som aromatiske hydrokarboner eller med ekstremt reaksjonsdyktige forbindelser som fenoler til et blandet kondensasjonsprodukt hvori det fremkommer enheter av begge typer i statistisk anordning. Gjennomførbarheten av denne fremgangsmåte kunne ikke forutsees.

En annen fremgangsmåte for fremstilling av diazoblandkondensater av ovenstående generelle type, som har visse fordeler, beskrives nedenfor. Denne fremgangsmåte er patent-søkt i norsk søknad nr. 1905/70. Prinsipielt kan blandede kondensater av lignende type som beskrevet i foreliggende ansøking og i henhold til nedenstående fremgangsmåte, også fremstilles ved å omsette $A-N_2X$ -forbindelser i B-forbindelser i nærvær av en aktiv karbonylforbindelse, f.eks. ved den fremgangsmåte som beskrives i foreliggende ansøking.

I den enkleste og også foretrukne modifikasjon av fremgangsmåten som beskrives i nevnte løpende parallelle ansøking, benyttes overhodet ingen aktiv karbonylforbindelse som sådan til bland-kondensasjonen og man benytter i stedet for komponent B, en modifisert komponent B_1 med generell formel:



hvor

E er en gruppe som fremkommer ved avspaltning av m H-atomer fra en forbindelse B med ovenstående betydning,

R_a er lik H, aryl, alkylgruppe, fortrinnsvis hydrogen,

R_b er lik H, alkyl eller acyl med 1-4 C-atomer eller fenyl, fortrinnsvis hydrogen, metyl, etyl eller acetyl, og

m er et helt tall fra 1 til ca. 10.

Man antar at komponent B_1 under kondensasjonen reagerer fullstendig eller delvis med komponent $A-N_2X$ eller med seg selv (når det foreligger overskudd av komponent B_1), under intermolekylær avspaltning av HOR_b , hvorved kondensasjonspro-

133035

duktene dannes.

Denne fremgangsmåte byr på en rekke variasjoner når det gjelder kondenseringens gjennomførelse, de anvendte kvantitative forhold mellom forbindelsene eller bruk av andre additiver, f.eks. aktiv karbonylforbindelse og komponenter B.

Kondensasjonen gjennomføres i nærvær av et sterkt surt kondensasjonsmedium. Fortrinnsvis benyttes konsentrerte middels sterke til sterke syrer hvor syreinnholdet er større enn innholdet av fortynningsmiddel. Videre bør kondensasjonsmediet velges slik at det er flytende under kondensasjonsbetingelsene.

Nedre grense for den mengde syrekondensasjonsmedium som benyttes for blandkondensasjoner i henhold til alle nedenstående prosess-variasjoner bestemmes av blandingens viskositet, og øvre grense av prosessens økonomi. Fremgangsmåten velges fortrinnsvis slik at man på den ene side bruker så lite syre som mulig og på den annen side oppnår en kondensasjonsblanding som lett kan røres og blandes. Når man velger den type og mengde syre som skal brukes, bør kondensasjonsevnen og oppløselighetsforholdene for komponentene i syren tas i betraktning.

De gunstigste forhold for hver kombinasjon $A-N_2X$ og B_1 eller B og aktiv karbonylforbindelse bestemmes ved forutgående forsøk. Man bør være særlig oppmerksom på at den eksotherme kondensasjonsreaksjon ikke foregår for voldsomt, siden dette ville vanskeliggjøre regulering og kontroll med reaksjonsprosessen og videre føre til dekomponering av diazoforbindelsen.

Eksempler på egnede syrer til kondensasjonsmedium er oppført i U.S. patent nr. 3.235.382, spalte 1, linje 71, til spalte 2, linje 5.

Særlig fordelaktige kondensasjons-media er fosforsyre, metansulfonsyre, og svovelsyre, hvilke syrer benyttes i konsentrasjoner på minst 40% og fortrinnsvis 70 til 100 vekt-%. Resten er vanligvis vann, men kan også helt eller delvis bestå av oppløsningsmidler som metanol, eddiksyre og N-metylpyrrolidon. 85% fosforsyre, 80% svovelsyre og 90% metansulfonsyre kan f.eks. benyttes med hell.

133035

85%ig fosforsyre er et temmelig mildt kondensasjonsmedium, hvor kondensasjonene kan foretas meget pent. Dette er derfor det foretrukne kondensasjonsmedium for alle kombinasjoner av forbindelser som reagerer tilstrekkelig raskt i dette temmelig milde reaksjonsmiljø. 90%ig metansulfonsyre er et sterkere miljø. Denne syre har den store fordel at den kan oppløse de fleste av komponentene B og B₁.

Hydrogenhalogenidsyrer som minst 15%ig og fortrinnsvis konsentrert, vandig saltsyre eller hydrogenbromsyre er bare i begrenset grad egnet som kondensasjonsmiljø, f.eks. til fremstilling av bland-kondensater med høy-reaktive fenoler. Bruk av disse syrer er mindre gunstig med andre komponenter B, f.eks. fenoletere og aromatiske hydrokarboner eller derivater B₁ av disse, siden halogenalkylforbindelser med lav reaktivitet dannes under disse forhold, og disse reagerer ikke videre under relativt moderate kondensasjonsforhold.

Av samme grunn er diazoniumsalter som diazoniumfosfater eller -sulfater overlegne i mange tilfeller sammenlignet med halogenider, som utgangsmaterialer for kondensasjon.

Når diazoniumsalter i form av de ofte anvendte metallhalogenid-dobbeltsalter brukes til bland-kondensasjonen, er det vanligvis en fordel å oppløse dem i kondensasjonsmediet, deretter gjennomføre nitrogen eller tørr luft gjennom blandingen inntil alle klorid-ionene er avdrevet i form av gassformig saltsyre, og deretter benytte den halogenfrie oppløsning for kondensasjonen.

Den syremengde som utgjør kondensasjonsmediet kan variere innen vide grenser. Man kan f.eks. bruke 1 til 100 vektdeler syre pr. vektdel blanding $A-N_2X + B +$ aktiv karbonylforbindelse eller $A-N_2X + B_1$, som vist i eksemplene. Syremengden kan også ligge høyere uten imidlertid å føre til fordeler i de fleste tilfeller. Det er viktig å anvende et kondensasjonsmedium i tilstrekkelig mengde til at man oppnår en lett blandbar reaksjonsblanding.

Avhengig av kondensasjonsmediet, kondensasjonsdeltagerne og deres konsentrasjon i mediet, kan det være behov for å aksellerere kondensasjonsreaksjonen ved oppvarming eller forsinke den ved avkjøling. Det er gunstig å benytte en

kondensasjonstemperatur på under 70°C , siden diazoforbindelsens $\text{A-N}_2\text{X}$ vanligvis er begrenset ved høyere temperatur. Man kan fremstille mange av oppfinnelsens diazokondensasjonsprodukter over 70°C . Det foretrukne temperaturområde ligger imidlertid mellom $+10$ og 50°C .

Det er en fordel å utføre alle modifikasjoner av blandkondensasjonene i homogene reaksjonsmedia, fordi man lettest oppnår reproducerbare resultater i slike miljøer. Derfor anvendes komponenter som ikke er flytende fortrinnsvis i form av oppløsninger, idet det anvendte oppløsningsmiddel fortrinnsvis er kondensasjons-syren. Hvis enkelte av komponentene bare er svakt oppløselige i kondensasjonsmediet, kan de innsettes i form av fine suspensjoner eller emulsjoner i kondensasjonsmediet. I alle tilfeller bør man forsikre seg om at kondensasjonsblandingen blir omhyggelig mekanisk blandet.

Hvis kondensasjonsprosessen vanskeliggjøres ved utilstrekkelig oppløselighet av utgangsstoffene eller sluttproduktene, kan man oppnå homogent kondensasjonsmedium ved å tilsette et organisk oppløsningsmiddel. Man må naturligvis foreta prøver i hvert tilfelle for å bestemme hvilke organiske oppløsningsmidler som er egnet. Iseddik har vist seg å være velegnet i mange tilfeller. Andre gode oppløsningsmidler er f.eks. mursyre, N-metyl-pyrrolidon og metanol. Når man tilsetter et organisk oppløsningsmiddel, bør man ta i betraktning at dette ofte nedsetter kondensasjonsmediets virkning sammenlignet med ublandet konsentrert syre, og at bruk av oppløsningsmiddel også kan føre til sidereaksjoner.

Den mengde aktiv karbonylforbindelse, fortrinnsvis formaldehyd, som brukes pr. mol totalt molar mengde av blandingen av diazoforbindelse $\text{A-N}_2\text{X}$ og komponent B ($0,25$ mol $\text{A-N}_2\text{X}$ og $0,75$ mol B, f.eks. er 1 mol, en kjede av forkondenserte enheter $\text{A-N}_2\text{X}$ eller forkondenserte enheter B oppfattet som et molekyl), ligger vanligvis mellom $0,5$ og 4 , fortrinnsvis mellom $0,65$ og 2 mol.

Når karbonylforbindelsen brukes i mengder innen ovenstående område, vil man som regel få oppløselige kondensasjonsprodukter ut fra diazoforbindelser $\text{A-N}_2\text{X}$ og komponenter B som inneholder en eller to reaktive stillinger pr. molekyl. Bruken

133035

av oppløselige kondensasjonsprodukter foretrekkes for anvendelse som lysfølsomt stoff i reproduksjonsmaterialer. Hvis en, eller begge komponenter $A-N_2X$ og B har tre eller flere stillinger som kan kondenseres, kan det i enkelte tilfeller være en fordel, særlig under sterke kondensasjonsbetingelser, å bruke mindre mengder aktive karbonylforbindelser innen ovenstående område, hvis man ønsker å oppnå oppløselige produkter.

For fremstilling av blandkondensater kan mengdeforholdet mellom reaktanter $A-N_2X$ og B og kondensasjonsbetingelsene varieres innenfor vide grenser.

Det er prinsipielt mulig å lage blandkondensater med en hvilken som helst ønsket sammensetning d.v.s. alle blandkondensater som i sammensetning ligger mellom diazokondensater som inneholder bare spor av den andre komponent B som er innkondensert og et kondensat av den andre komponent B som bare inneholder spor av diazoforbindelsen $A-N_2X$ innkondensert. Generelt sett kan blandkondensater som i middel inneholder mellom 0,01 og 50 mol av den andre komponent pr. mol $A-N_2X$ være egnet for fremstilling av brukbare lysfølsomme reproduksjonsmaterialer. Bortsett fra spesialtilfeller vil de viktigste blandkondensater inneholde mellom 0,1 og 20 mol av den andre komponent pr. mol $A-N_2X$. Innenfor dette område oppviser blandkondensatene vanligvis egenskaper som klart skiller dem fra de tilsvarende homokondensater.

Hvis et blandkondensat f.eks. inneholder 0,11 mol komponent B pr. mol $A-N_2X$, hvilket tilsvarer 10 mol-% av kondensatet, vil dette i idealtilfeller bety at hvert molekyl-kondensat inneholder 9 enheter $A-N_2X$ pr. enhet komponent B. I dette tilfelle kan et virkelig blandkondensat bare fremstilles ved en kondensasjonsgrad på minst 10. Siden kondensasjonsgraden ofte ligger under 10 og videre, bortsett fra i tilfeller med sterk tendens mot co-kondensasjon, siden man må anta at de samme enheter oppsamles i enkeltmolekyler av blandkondensatet, vil det ofte skje at man under blandkondensasjon får blandinger av samme blandkondensater og homokondensater, og disse kan ikke på enkel måte skilles i alle tilfeller. I foreliggende ansøking omfatter betegnelsen "blandkondensat" også slike blandinger.

Hvis man skal fremstille et blandkondensat med en spesiell sammensetning $A-N_2X$ til $B = a : b$, kan utgangsstoffene blandes omhyggelig i mengdeforholdet $a : b$ og blandingen kondenseres, forutsatt at reaktiviteten for de to forbindelser over den aktive karbonylforbindelse er den samme. Imidlertid vil reaktiviteten for de enkelte komponenter overfor formaldehyd, f.eks. vanligvis være forskjellig, og det vil generelt være en fordel å bestemme mengdeforholdet, utgangsstoffer og de kondensasjonsforhold som kreves for å oppnå et produkt som har den ønskede sammensetning, ved enkle prøver i hvert tilfelle. Når reaktiviteten hos komponent $A-N_2X$ overfor karbonylforbindelsen varierer betraktelig fra reaktiviteten hos komponent B, kan kondensasjonen startes med en komponent som kondenserer senest, og den andre komponent kan tilsettes siden. I det enkleste tilfelle gjennomføres blandkondensasjonen ved å oppløse komponent $A-N_2X$ og komponent B i en syre egnet som kondensasjonsmedium, og man tilsetter karbonylforbindelsen enten i form av forbindelsen selv eller som oppløsning, under kraftig røring.

Imidlertid er gjennomføringen av blandkondensasjonsprosessen ikke begrenset til denne fremgangsmåte. Således kan man i mange tilfeller blande komponentene $A-N_2X$ og B med karbonylforbindelse, og innføre blandingen eller enkeltkomponentene i syren enten i form av en oppløsning eller som sådanne. Alternativt kan karbonylforbindelsen oppløses i syren og de to forbindelser innføres etter hverandre eller som en blanding i form av stoffene selv eller som oppløsninger. Som et annet alternativ kan den ene komponent foreligge i syren i oppløsning, og den andre komponenten samt karbonylforbindelsen tilsettes enten hver for seg eller i blanding, i form av forbindelsene som sådanne eller i oppløsning.

Kondensasjonsreaksjonen kan settes igang med bare den ene komponent, og den andre komponenten tilsettes senere, om ønsket sammen med en ekstra mengde karbonylforbindelse. Man kan til og med ifølge en av disse fremgangsmåter, kondensere diazoharpikser, d.v.s. harpikser fremstilt ved syrekondensasjon av difenylamin-4-diazoniumsalter med karbonylforbindelser, hvilke diazoharpikser har lavere kondensasjons-

grader, med en eller flere komponenter B og en aktiv karbonylforbindelse i surt miljø. I enkelte tilfeller kan man utføre en blandkondensasjon mellom et lavmolekylært homokondensat av den andre komponenten med $A-N_2X$ i nærvær av en karbonylforbindelse i surt miljø, og til og med blandkondensasjon mellom homokondensater av en komponent $A-N_2X$ med homokondensater av komponent B, eller blandkondensater av forskjellige komponenter B i surt miljø i nærvær av en karbonylforbindelse.

Ved å variere kondensasjonsbetingelsene som antydnet ovenfor, oppnås forskjellige sluttprodukter (oppløselighet, innarbeidingsgrad av komponent B,) selv om utgangsstoffene anvendes i samme mengdeforhold.

Man må således opprettholde jevne kondensasjonsbetingelser når man vil reprodusere fremstilling av et blandkondensat med konstante egenskaper.

Når komponenter B_1 brukes for fremstilling av blandkondensater, enten for seg eller sammen med andre stoffer, foretrekkes vanligvis slike komponenter B_1 for fremstilling av oppløselige kondensater hvor $m = 2$ eller noe større enn 2, d.v.s. ca. 3 eller 4. Innenfor denne klasse er komponenter med $m = 2$ særlig foretrukket, siden de gir kondensasjonsprodukter med enklere oppbygning og, også når man anvender flere mol B_1 pr. mol $A-N_2X$, får kondensasjonsprodukter med mindre tendens til kryssbinding og dannelse av uoppløselige produkter. Dette er av særlig betydning hvis man benytter sterke kondensasjonsbetingelser. Komponent B_1 hvor m er større enn 2, brukes fortrinnsvis i mindre mengde, idet mengden av slike forbindelser vanligvis ikke overstiger 1 mol pr. mol diazoforbindelse.

Øvre grense må fastlegges i hvert tilfelle ved eksperiment. En viktig anvendelse av slike komponenter, hvor m er større enn 2, består i å bruke dem sammen med forbindelser hvor $m = 2$.

Komponenter B_1 hvor $m = 1$ kan også brukes for kondensasjon, men i dette tilfelle får man diazokondensater som bare inneholder en diazogruppe pr. molekyl, når $n = 1$ i $A-N_2X$. Anvendelse av slike kondensasjonsprodukter til reproduksjonssjikt foretrekkes vanligvis ikke. Imidlertid kan det være en fordel å kombinere komponenter av typen B_1 hvor $m = 1$ med komponenter hvor $m = 2$ eller større enn 2. I disse tilfeller kan først-

nevnte komponent B_1 ($m = 1$) gjennomføre en regulerende funksjon for molekyllstørrelsen under reaksjonen.

Når m er lik 2 eller et tall større enn 2 i komponent B_1 og B_1 anvendes i en mengde som pr. mol $A-N_2X$ utgjør mindre enn 1 ekvivalent $-CHR_a-OR_b$ -grupper (1 mol komponent B_1 med $m = 2$ inneholder 2 gruppekvivalenter, f.eks.), er det en fordel å tilsette aktiv karbonylforbindelse, fortrinnsvis formaldehyd, i en mengde som er så stor at summen av gruppekvivalenter $-CHR_a-OR_b$ og den molare mengde formaldehyd som er tilsatt, multiplisert med 2 (d.v.s. dens kondensasjonsekvivalenter), utgjør minst en ekvivalent pr. mol diazoforbindelse. Man kan bruke større mengder formaldehyd, men vanligvis bør ovenstående definerte sum av kondensasjonsekvivalenter ikke overstige 4. Større mengder formaldehyd kan imidlertid brukes i spesielle tilfeller. Som en videre mulighet for fremstilling av høyere kondensater fra komponenter B_1 hvor $m = 1$, kan man tilsette aktiv karbonylforbindelse, fortrinnsvis formaldehyd, under fremstillingen av kondensatet også i de tilfeller hvor et eller flere mol komponent B_1 benyttes pr. mol diazoforbindelse. I disse tilfeller må man tilsette en minimummengde formaldehyd på 0,5 mol pr. mol komponent B_1 og pr. mol diazoforbindelse som overstiger den molare mengde B_1 . Den tilsatte mengde formaldehyd overstiger vanligvis ikke 2 mol pr. mol diazoforbindelse og komponent B_1 .

Den midlere molekyllvekt for kondensasjonsproduktene kan variere sterkt, avhengig av utgangsstoffene og reaksjonsbetingelsene. Man har funnet at blandkondensater med molvekter på mellom 500 og 10.000 vanligvis bør foretrekkes for fremstilling av gode reproduksjonsmaterialer. Det skal fremheves at disse tall er middelveier og at molvektene for enkeltbestanddelene innen hvert kondensat fordeles statistisk omkring denne middelveier. Fordelingstypen vil fremgå i enkelte av de senere eksempler etter fraksjonering av de fremstilte kondensater.

De blandinger som man får ved kondensasjonen kan brukes direkte eller behandles videre. Blandingene kan også opparbeides og kondensatene utskilles i fast form.

Opparbeidelsen av kondensasjonsblandinger kan gjennom-

133035

føres på forskjellige måter. Måten tilpasses til de kjemiske og fysiske egenskaper hos det spesielle reaksjonsprodukt.

Blandkondensater som inneholder en relativt stor mengde av den andre komponent, kan ofte opparbeides ved å røre kondensasjonsblandingen i vann. Det skjer ofte i disse tilfeller at et vannoppløselig blandkondensat kan skilles fra den vandige moderlut i form av et eller annet tungt oppløselig salt.

Når blandkondensatet er vannoppløselig, men tungt oppløselig i organiske oppløsningsmidler, kan man ofte separere produktet ved å fortynne reaksjonsblandingen med et organisk oppløsningsmiddel, f.eks. med en lavere-alkohol eller keton.

En fordel ved mange kondensater fremstilt ifølge foreliggende fremgangsmåte består i deres enkle opparbeidelse i form av salter fri for kompleksdannende metallsalter. For eksempel gir mange kondensater sulfater, klorider og bromider som er tungt oppløselige i vann og som kan utfelles fra vandige oppløsninger av kondensasjonsblandingen ved tilsetning av de tilsvarende syrer og deres salter som er oppløselige i vann.

Enkelte opparbeidelsesmetoder beskrives i eksemplene nedenfor.

Grupper som påvirker kondenserbarheten hos komponenter $A-N_2X$ og B er følgende:

(1) Arylradikaler og heterocykliske radikaler som har kondenserbare stillinger i ringen. Det foretrekkes radikaler hvor disse ring- eller kjerne-stillinger er aktivert. Denne aktivisering kan f.eks. gjennomføres ved sammenknytting med flere aromatiske ringer eller ved substitusjon med grupper som -OH, -O-alkyl, -O-aryl, -SH, -S-alkyl, -S-aryl, -alkyl, -aryl, -amino, -alkylamino, -dialkylamino, -arylamino, -diarylamino og lignende. I tillegg til disse aktiverende substituenten kan kondenserbare aromatiske eller heterocykliske radikaler også inneholde kondensasjonsinhiberende grupper, f.eks. nitro- eller sulfonsyregrupper, hvis aktiveringen fra andre grupper bare reduseres, men ikke elimineres.

(2) Radikaler som selv kan kondenseres og direkte forbindes med iso- eller hetero-cykliske radikaler eller alifatiske radikaler eller om ønsket direkte forbindes med hverandre. Slike radikaler er grupper som karboksylsyreamider, sulfonsyreamid,

N-alkylsulfonsyreamid, N-arylsulfonsyreamid, nitriler, urea, tiourea, uretan, ureido, tioureido, glyoksaldiurein, imidazolon, guanidin, dicyanodiamid og aminogrupper som er direkte forbundet med aromatiske ringer.

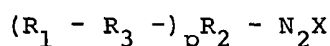
De nedenstående forbindelsestyper eller enkeltforbindelser er eksempler på komponenter med generell formel $A-N_2X$, B og B_1 , av typer som brukes for fremstilling av diazokondensasjonsprodukter ifølge oppfinnelsen.

Diazoniumforbindelser $A-N_2X$

Hovedideen er at en benzenring som bærer diazogruppen, bortsett fra bare noen få unntagelser (f.eks. 4-diazofenol) som ikke tas med her, blir deaktivert i så høy grad at kondensasjoner til denne ringen ikke lenger blir mulig under mildere kondensasjonsforhold.

Diazoniumforbindelser som kan anvendes ifølge oppfinnelsen inneholder således i radikalet A, i tillegg til den aromatiske iso- eller heterocykliske kjerne som bærer diazogruppen, minst en iso- og/eller heterocyklisk ring med minst en kondenserbar ringstilling og/eller med substituenten av ovenstående type 2 som selv kan kondensere.

Diazoniumforbindelser for fremstilling til kondensasjonsprodukter ifølge oppfinnelsen har nedenstående generelle formel:



hvor

p er et helt tall fra 1 til ca 3, fortrinnsvis 1,

X er et anion av diazoniumsaltet, det kan også være en syre-substituent i molekylet,

R_1 er en aromatisk iso- eller aromatisk heterocyklisk gruppe, om ønsket substituert, som har minst en kondenserbar stilling, og fortrinnsvis er en fenylgruppe, om ønsket substituert.

Foretrukne substituenten vil øke kjernens reaktivitet overfor kondensasjon, f.eks. alkyl, alkoksy, alkylmerkpto, aryloksy, arylmerkpto, hydroksy, merkpto, amino og anilino. R_2 er en aromatisk ring i benzen eller naftalen-serien, som i tillegg til diazogruppen kan inneholde andre substituenten, R_3 er et forbindelsesledd mellom ringene R_1 og R_2 , f.eks. av

133035

nedenstående typer, hvor radikalet R_1 alltid skal tenkes anbragt på venstre side og gruppen R_2 på høyre side, hvis R_3 er usymmetrisk:

Enkel homopolar binding

$-(CH_2)_q - NR_4 -$ (q er et tall fra 0 til 5, R_4 er lik H eller alkyl med 1 - 5 karbonatomer eller aryl med 6-12 C-atomer)

$-(CH_2)_q - NR_4 - (CH_2)_r - NR_5 -$ (r er et tall fra 2 til 5, R_5 er H eller alkyl med 1 - 5 C-atomer,

$-O-(CH_2)_r - NR_4 -$

$-S-(CH_2)_r - NR_4 -$

$-O-R_6-O-$ (R_6 er arylen med 6 til 12 C-atomer)

$-O-$

$-S-$

$-CO-NR_4 -$

$-SO_2-NR_4 -$

Eksempler på forbindelser med formel

$(R_1 - R_3 -)_p R_2 - N_2 X$

er

2,3',5-trimetoksy-difenyl-4-dizoniumklorid

2,4',5-trietoksy-difenyl-4-diazoniumklorid

4- $\int$ 3-(3-metoksy-fenyl)-propylamino $\int$ -benzendiazoniumsulfat

4- $\int$ N-etyl-N-(4-metoksy-benzyl)-amino $\int$ -benzendiazoniumklorid

4- $\int$ N-(naftyl-(2)-metyl)-N-n-propyl-amino $\int$ -benzendiazoniumsulfat

4- $\int$ n-(3-fenoksy-propyl)-N-metyl-amino $\int$ -2,5-dimetoksybenzen-diazoniumtetrafluorborat

4- $\int$ N-(3-fenylmerkapt-propyl)-N-etyl-amino $\int$ -2-klor-5-metoksy-benzendiazoniumklorid

4- $\int$ 4-(3-metyl-fenoksy)-fenoksy $\int$ -2,5-dimetoksy-benzendiazonium-klorid

4-(4-metoksy-fenylmerkapt)-2,5-dietoksy-benzen-diazoniumklorid

2,5-dietoksy-4-fenoksy-benzendiazoniumklorid

4-(3,5-dimetoksy-benzoylamino)-2,5-dietoksy-benzendiazonium-heksafluorfosfat

karbazol-3-diazoniumklorid

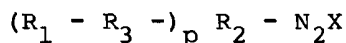
3-metoksy-difenyleneoksyd-2-diazoniumklorid

difenylamin-4-diazoniumsulfat.

Blandkondensater som er særlig egnet for bruk i reproduksjonssjikt fremstilles ut fra diazoforbindelser med gen-

133035

erell formel



hvor

p er et tall fra 1 til 3, fortrinnsvis 1,

R_1 er en fenylgruppe, usubstituert eller substituert med en eller flere alkyl- eller alkoksygrupper,

R_2 er en benzenring som i tillegg til diazoniumgruppen kan inneholde en eller to like eller forskjellige substituenten som kan være halogenatomer, alkylgrupper med 1 - 4 C-atomer eller alkoksygrupper med 1 - 5 C-atomer, og

R_3 er en homopolar binding eller en av nedenstående grupper

-O-

-S-

-NH-.

En spesielt viktig gruppe diazoforbindelser med strukturer ifølge den generelle formel $R_1 - R_3 - R_2 - N_2X$, og som fortrinnsvis brukes ifølge foreliggende oppfinnelse for fremstilling av diazo-kondensasjonsprodukter, er salter av difenylamin-4-diazoniumionet og dets substitusjonsprodukter, siden disse er spesielt lett kondenserbare i mange tilfeller, og kondensasjonsproduktene gir særlig brukbare reproduksjons-sjikt.

Særlig gunstige substituenten som kan forbindes med fenylkjernen i difenylamin-4-diazonium-forbindelsene er alkyl og alkoksy med 1 - 6, fortrinnsvis 1 - 2 C-atomer. Videre kan halogener og nedenstående grupper brukes:

-COOR (R er H, alkyl eller aryl)

-CONH₂

-CN

-COR (R er alkyl eller aryl)

-SO₂OR (R er H, alkyl eller aryl)

-NHCOR (R er alkyl eller aryl)

-NHR og NRR' (R og R' er alkyl, aryl eller aralkyl).

Eksempler på slike substituenten som kan forbindes med fenylkjernen i difenylidiazoniumgruppen er metyl, propyl, isobutyl, trifluormetyl, metoksy, difluormetoksy, etoksy, hydroksyetoksy, etoksyetoksy, fluor, klor, brom, jod etoksy-karbonyl, fenoksykarbonyl, acetyl, metoksysulfonyl, etoksysul-

133035

fonyl, acetylamino, metylamino, etylamino, dimetylamino, di-etylamin, metyletylamino, fenylamino, benzylamino, metylbenzylamino og etylbenzylamino.

Egnede difenylamin-4-diazoniumsalter er f.eks. diazoniumsalter avledet fra følgende aminer: 4-amino-difenylamin, 4-amino-3-metoksy-difenylamin, 4-amino-2-metoksy-difenylamin, 4'-amino-2-metoksy-difenylamin, 4'-amino-4-metoksy-difenylamin, 4-amino-3-metyl-difenylamin, 4-amino-3-etyl-difenylamin, 4'-amino-3-metyl-difenylamin, 4'-amino-4-metyl-difenylamin, 4-amino-3-etoksy-difenylamin, 4-amino-3-heksyloksy-difenylamin, 4-amino-3-~~B~~ hydroksy-etoksy-difenylamin, 4'-amino-2-metoksy-5-metyl-difenylamin, 4-amino-3-metoksy-6-metyl-difenylamin, 4'-amino-3,3'-dimetyl-difenylamin, 3'-klor-4-amino-difenylamin, 4'-amino-4-n-butoksy-difenylamin, 4'-amino-3',4'-dimetoksy-difenylamin, 4-amino-difenylamin-2-sulfonsyre, 4-amino-difenylamin-2-karboksytsyre, 4-amino-difenylamin-2'-karboksytsyre og 4'-brom-4-amino-difenylamin.

Foretrukne forbindelser er 4-amino-difenylamin og 3-metyl-4-amino-difenylamin, og særlig foretrekkes 3-alkoksy-4-amino-difenylaminer med 1 - 3 C-atomer i alkoksygruppen, og ganske spesielt 3-metoksy-4-amino-difenylamin.

Egnede diazoniumforbindelser $A-N_2X$ for kondensasjonsreaksjonen ifølge oppfinnelsen kan også være homo-kondensasjonsprodukter av de beskrevne diazoforbindelser med aktive karbonylforbindelser, d.v.s. relativt lavmolekylære typer av de kjente diazoharpikser, f.eks., som ifølge oppfinnelsen kan ansees som store molekyler egnet for videre kondensasjon og inneholdende flere diazogrupeer.

Diazoniumforbindelser $A-N_2X$ kan omsettes i form av et hvilket som helst oppløselig salt av en middels sterk til sterk syre, f.eks. i form av salter av svovelsyre, ortofosforsyre, saltsyre, trifluoreddiksyre, metansulfonsyre og benzensulfonsyre. Fortrinnsvis benyttes sulfater og fosfater.

Komponenter B.

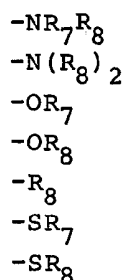
På samme måte er en stor mengde forbindelser egnet som komponent B for fremstilling av blandkondensater. En viktig klasse er de substituerte eller usubstituerte aromatiske hydrokarboner og aromatiske, heterocykliske forbindelser, for-

utsatt at de har ringstillinger som kan kondenseres i surt miljø med karbonylforbindelser.

Et stort antall usubstituerte aromatiske, isocykliske og heterocykliske forbindelser er således egnet som komponent B, f.eks. benzen (reagerer tungt), naftalen, antracen, fenantren, pyren, inden, fluoren, acenaften, tiofen, furan, benzofuran, difenylensyd, benzotiofen, akridin, karbazol og fenotiazin.

Isocykliske og heterocykliske aromatiske forbindelser, særlig slike som er temmelig tungt kondenserbare, kan med fordel inneholde en eller flere like eller forskjellige substituenten som aktiverer ringen eller kjernen, som på denne måte lettere kondenserer og øker oppløseligheten av komponentene samt oppløseligheten for produktene.

Eksempler på slike substituenten er



hvor

R_7 kan være H, -CO-alkyl, -CO-aryl, -CO-heteroyl, -CO-aralkyl, -SO₂-alkyl, -SO₂-aryl, -SO₂-aralkyl, -SO₂-heteroyl, -CONH₂, -CSNH₂, -CONH-alkyl, -CONH-aryl, -CO-O-alkyl, -CO-O-aryl, -CS-O-aryl og -CS-O-alkyl, og R_8 kan være H, alkyl, aryl eller aralkyl.

Betydninger og spesielle uttrykk er som følger:

Alkyl: En forgrenet eller uforgrenet alkylgruppe med 1 - 10 C-atomer, som kan være substituert f.eks. med halogen, alkoksy, -OH, -COOH, -CONH₂, -CN, -CO-CH₃, -SO₃H eller -PO₃H₂, eller hydrogenen i nabostilling kan være erstattet med oksygen (epoksyder) eller fjernet (dobbel- eller trippel-bindinger). Alkylradikaler kan også være avbrutt av f.eks. -O-, -S-, -N(alkyl)-, -SO₂- eller -SO-.

Aryl: En mono- eller polynukelær aromatisk ring som, medregnet alkyl, alkoksy eller aralkyl som kan være forbundet

med ringsystemet, inneholder 6 til 20 C-atomer. Arylkjernen kan inneholde andre substituentter.

Aralkyl: En gruppe som inneholder 7 til 20 C-atomer og består av alkyl og aryl-radikaler (ifølge ovenstående definisjon).

Alkoksy: O-alkylgruppe hvor alkyl har den angitte betydning.

Alkyl-, aryl-, aralkyl- og alkoksy-gruppene kan foreligge en eller flere ganger, enten hver for seg eller sammen. For ikke at denne substituent-andel av molekylet i forhold til molekylvekten for B skal overstige visse grenser, er mengden av de fire ovenstående substituent-typer begrenset i forbindelsen B i forhold til molekylstrukturen, idet den primære, aromatiske iso- eller heterocykliske ring eller ringsystem bare skal substitueres i så stor grad at forbindelsen bare økes

med alkylgrupper	maksimalt 10 C-atomer
med arylgrupper	maksimalt 20 C-atomer
med aralkylgrupper	maksimalt 20 C-atomer, og
med alkoksygrupper	maksimalt 10 C-atomer.

Den totale økning i C-atomer på grunn av disse fire substituenttyper til sammen bør ikke overstige 30 C-atomer på den opprinnelige foreliggende aromatiske kjerne.

Det fremgår herav at substituentter med lengre kjeder, d.v.s. slike med relativt stort antall C-atomer, opptrer mindre hyppig sammen med hverandre enn slike med få C-atomer. Generelt foretrekkes kortkjedede alkyl- og alkoksygrupper (1-4 C-atomer) og de mindre aromatiske radikaler i aryl- og aralkyl-grupper (opp til 12 C-atomer) siden de tilsvarende forbindelser er lettere oppløselige i kondensasjonsmedia og kondensasjonen på denne måte kan gjennomføres enklere.

Den ovenfor beskrevne begrensning av substitusjonen følger av disse grunner.

De kondenserbare iso- eller heterocykliske aromatiske ringer kan også bære substituentter som har en deaktivierende virkning på kjernesystemet, f.eks. $\text{O}_2\text{N}-$; $\text{HOOC}-$, $\text{N}=\text{C}-$, HO_3S , $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-$, $\text{Cl}-$ og $\text{Br}-$ forutsatt at kondenserbarheten ikke herved elimineres. Dette vil særlig være tilfelle når ringen som sådan er lett kondenserbar eller når den bærer substituentter som har en betraktelig aktiverende virkning. Andre muligheter

133035

for innføring av deaktivierende substituenten uten å redusere ringens kondenserbarhet er å anbringe substituentene i sidekjeder, f.eks. alifatiske sidekjeder.

Substituenten som deaktiverer ringkondensering kan også foreligge i slike tilfeller hvor kjernen ikke behøver å ha kondenseringsreaktivitet fordi kjernen har substituenten hvor kondensasjonen kan finne sted. Slike substituenten er nevnt ovenfor, f.eks. gruppene $-CO-NH_2$, $-SO_2NH_2$ og $-SO_2NH$ -alkyl.

I henhold til ovenstående tilhører de forbindelser som kan brukes som komponent B eller B_1 , avledet av førstnevnte, nedenstående forbindelsesgrupper, f.eks.:

aromatiske forbindelser (iso- og heterocykliske) usubstituerte,

aromatiske aminer,

fenoler og tiofenoler,

fenoletere og tiofenoletere,

aromatiske forbindelser substituert med alkyl, aralkyl eller aryl,

urea, tiourea, karboksylsyreamider (alifatiske og aromatiske), og

sulfonsyreamider, (alifatiske og aromatiske).

Eksempler på enkelt-forbindelser følger siden.

Ifølge foreliggende oppfinnelse benyttes fortrinnsvis oppløselige typer av de nye diazo-kondensasjonsprodukter. I tillegg til et tilsvarende utvalg komponenter $A-N_2X$ og B eller B_1 etter disse forbindelsers egenskaper, og med gunstig mengdeforhold, benyttes fortrinnsvis sammen med disse, i den hensikt å oppnå oppløselige kondensasjonsprodukter, slike komponenter B og/eller B_1 som har molekylvekter på under 500 og fortrinnsvis under 250 (aminer betraktes som frie aminer, ikke i form av salter, syregrupper betraktes i H-formen). Når det gjelder aromatiske forbindelser foretrekkes slike som ikke inneholder mer enn 4, fortrinnsvis 1 - 2 og særlig 2, aromatiske enkelt-ringer (sammensmeltede ringer og/eller ringer som er forbundet med homopolare bindinger og/eller via mellomliggende grupper).

Anvendelse av forbindelser B eller B_1 med lav molekylvekt er en fordel også fordi disse ofte er lettere oppløselige

i kondensasjonsmedia og således reagerer lettere.

Blant de angitte forbindelsesklasser som forbindelser B og B_1 kan tas fra, foretrekkes slike som er uforsåpbare eller bare tungt forsåpbare i surt kondensasjonsmiljø. Det samme gjelder diazoforbindelser $A-N_2X$.

Av denne grunn foretrekkes forbindelser B eller B_1 i serien av aromatiske iso- og heterocykliske forbindelser som er usubstituert eller substituenten bærer gruppene alkyl, aralkyl, aryl, alkoksy, alkylmerkapt, aryloksy, arylmerkapt, OH, SH og amino, om ønsket i tillegg til uforsåpbare deaktiverende substituenten, f.eks. COOH. Blant disse forbindelser foretrekkes særlig aromatiske iso- og heterocykliske forbindelser som er usubstituerte og/eller inneholder som substituenten en eller flere av gruppene alkyl, aralkyl, aryl, alkoksy, alkylmerkapt, arylmerkapt, aryloksy og aryltio, særlig når man vil komme frem til kondensater som ikke skal inneholde andre saltdannende grupper enn diazogruppen.

Eksempler på særlig egnende typer av disse forbindelsesklasser er forbindelser B eller B_1 avledet av difenyleter og difenylsulfid som eventuelt inneholder en eller to substituenten i gruppen halogenatomer, alkylgrupper og alkoksygrupper, men som imidlertid fortrinnsvis er usubstituert.

Hvis disse forbindelser kondenseres med difenylamin-4-diazoniumsalter som er usubstituert eller substituent med en lavere-alkylgruppe eller en lavalkoksygruppe med opp til 3 C-atomer, får man blandkondensater som kan utfelles lett og med godt utbytte i form av salter av saltsyre, hydrogenbromsyre eller egnede sulfonsyrer som er nevnt nedenfor, særlig når komponent B_1 anvendes i mengdeforhold på 0,5 til 2 mol pr. mol diazoforbindelse.

De nye kondensasjonsprodukter ifølge oppfinnelsen inneholder generelt 0,01 til 50 mol, fortrinnsvis 0,1 til 20 mol, i middel, enheter komponent B og/eller B_1 pr. mol enheter komponent $A-N_2X$. Spesielt foretrukket er området mellom 0,2 til 2 mol B og/eller B_1 pr. mol $A-N_2X$.

Kondensatene kan anvendes på forskjellige måter. I noen tilfeller kan de nye kondensasjonsprodukter anvendes i form av råkondensater, d.v.s. uten å fraskille kondensasjons-

mediet. Dette er spesielt mulig når mengden kondensasjonsmedium pr. mol diazoforbindelse kan holdes lavt.

Generelt vil de nye kondensasjonsprodukter fraskilles i form av et eller annet salt, og brukes i denne form, etter tilsetning av andre ønskede sjikt-bestanddeler, for fremstilling av reproduksjonsmateriale.

Diazokondensasjonsproduktene kan opparbeides eller fraskilles som salter av nedenstående syrer og benyttes som sådanne: hydrogenhalogenidsyrer som flussyre, saltsyre og hydrogenbromsyre, svovelsyre, salpetersyre, fosforsyrer (5-verdig fosfor), særlig ortofosforsyre, uorganiske iso- og heteropoly-syrer, f.eks. fosfowolframsyre, fosfomolybdensyre, alifatiske eller aromatiske fosforsyrer eller deres halvestere, arsonsyre, fosfinsyrer, trifluoreddiksyre, amidosulfonsyre, selensyre, fluoborsyre, heksafluorfosforsyre og perklorsyre, videre alifatiske og aromatiske sulfonsyrer, f.eks. metansulfonsyre, benzensulfonsyre, toluensulfonsyre, mesitylensulfonsyre, p-klorbenzensulfonsyre, 2,5-diklorbenzensulfonsyre, sulfosalicylsyre, naftalen-1-sulfonsyre, naftalen-2-sulfonsyre, 2,6-di-tert. butyl-naftalensulfonsyre, 2,6-di-t.butyl-naftalendisulfonsyre, 1,8-dinitro-naftalen-3,6-disulfonsyre, 4,4'-diazidostilben-3,3'-disulfonsyre, 2-diazo-1-naftol-4-sulfonsyre, 2-diazo-1-naftol-5-sulfonsyre og 1-diazo-2-naftol-4-sulfonsyre. Andre organiske sulfonsyrer egnet for opparbeidelse av kondensatene er oppført i spalte 2 - 5 i U.S. patent nr. 3.219.447.

De nye diazokondensasjonsprodukter kan også utskilles i form av dobbeltsalter med metallhalogenider eller -pseudo-halogenider, f.eks. av metallene sink, kadmium, kobolt, tinn og jern, eller som reaksjonsprodukter med natriumtetrafenylborat eller med 2-nitro-indandion-(1,3) og deretter brukes på kjent måte.

Ved innvirkning av natriumsulfitt, natriumazid eller aminer kan de også overføres til de tilsvarende diazosulfonater, -azider eller -diazaminoforbindelser og brukes i denne form som man kjenner fra diazoharpiksenens anvendelse.

De følgende fordeler med de nye diazokondensasjonsprodukter har tidligere vært oppført:

- a) Mindre inntrengning av diazoforbindelse i bærelag

133035

eller underlag som er utsatt for slik inntrengning, f.eks. overflateforsåpet celluloseacetatfilm. Resultatet er at billedområdene får fremragende olefile egenskaper etter lyseksponering.

b) Mindre følsomhet hos reproduksjonssjiktene overfor fingeravtrykk og fingermerker.

Begge fordeler blir stadig tydeligere med øket mengde av den andre komponent. Mens fordelene vanligvis fremgår tydelig i tilfellet (a) med kondensater som inneholder helt ned til 0,1 mol B og/eller B_1 pr. mol $A-N_2X$, oppnås den ønskede virkning i tilfellet (b) først med mengder fra ca. 0,5 mol og i enkelte tilfeller først ved større mengder av disse komponenter.

Bruken av de nye kondensasjonsprodukter har andre fordeler i tillegg til de ovenstående. Sammenlignet med kjente diazoharpikser kan man finne forbedret effektiv lysfølsomhet for reproduksjonssjikt fremstilt med de nye kondensasjonsprodukter, d.v.s. med de samme lyskilder, kan man anvende kortere eksponeringstider. Denne virkning øker også generelt med en økning av innholdet B og/eller B_1 og varierer med den valgte komponent B eller B_1 . Denne eksponeringsforkortende virkning fremgår tydeligere jo høyere mol-vekten av komponent B eller B_1 er. Vanligvis har en forstørrelse av komponenten med en ny aromatisk ring en større virkning enn samme molekylvekt-økning fra andre grupper.

Med økende innhold av egnet annen komponent B eller B_1 blir blandkondensatenes harpikskarakter stadig tydeligere, mens saltkarakteren synker med synkende innhold av diazoniumsaltgrupper i kondensatmolekylet. Følgelig er slike blandkondensater mer forenlig med polymerisater som ikke inneholder ioniserbare grupper.

Av samme grunn oppviser blandkondensatene ofte gode filmdannende egenskaper, og filmene oppviser i fullt eksponert tilstand en forbedret bøyelighet og i mange tilfeller god motstandsevne mot forskjellige etsemidler. Således kan man med en rekke av foreliggende blandkondensater fremstille reproduksjonssjikt med tilfredsstillende etseresistens uten tilsetning av de vanlige tilsetningsharpikser, og slike sjikt kan f.eks. brukes til fotomekanisk fremstilling av halvtone-gravureplater og trykte kretser.

Blandkondensater spesielt egnet for dette formål inneholder komponenter som ikke kan danne salter med sure eller alkaliske etsemidler og ikke har tendens til hydrolytisk spaltning, d.v.s. sekundærkomponenter (B eller B_1) valgt blant gruppen aromatiske hydrokarboner, enten usubstituert eller substituert med alkyl, alkoksy, alkylmerkapt, aryloksy eller arylmerkapt.

En spesielt gunstig gruppe kondensasjonsprodukter får man fra komponentene B eller B_1 som inneholder 2 benzenringer forbundet med en mellomliggende gruppe.

Særlig foretrukket i denne serie er blandkondensater ut fra komponenter B og særlig B_1 avledet fra difenyleter eller difenylsulfid, med difenylamin-4-diazoniumsalter og særlig 3-alkoksy-difenylamin-4-diazoniumsalt. Disse kondensater har høy lysfølsomhet og kondensater fremstilt fra 3-alkoksy-difenylamin-4-diazoniumsalter har samtidig overraskende god lagringsbestandighet. De tilsvarende kondensasjonsprodukter, særlig med komponenter B_1 , kan fremstilles særlig enkelt og under milde kondensasjonsforhold. Difenyleterderivater av typen B_1 egnet for fremstilling av kondensasjonsprodukter kan fås i handelen.

I motsetning til de kjente diazoharpikser kan de nye kondensasjonsprodukter i mange tilfeller opparbeides og utskilles fra vandige oppløsninger på meget enkel måte ved tilsetning av saltsyre eller en vanlig saltoppløsning i form av klorider eller analogt bromider. Av denne grunn kan en rekke av de nye kondensasjonsprodukter med fordel benyttes i slike tilfeller hvor halogenidene av de kjente diazoharpikser, som kan utvinnes bare på tungvint måte, fortrinnsvis har vært brukt, f.eks. for fremstilling av raster-trykkplater. Videre kan kloridene lett overføres til syresalter med liten flyktighet, f.eks. til ortofosfater som naturligvis også kan fås direkte f.eks. ved kondensasjon av diazoniumfosfater i fosforsyre.

En spesiell gruppe av de nye kondensasjonsprodukter har spesielle fordeler når det gjelder de eksponerte produkters syreressistens overfor f.eks. fremkalleroppløsninger som inneholder fosforsyre, og når det gjelder klebekraft til metalliske underlag. Disse er kondensasjonsprodukter som inneholder fosfonsyregrupper. Eksponeringsproduktene av disse kon-

133035

densater har gode adhesjonsegenskaper på aluminiumfolier oppruet bare med metallbørster, f.eks. uten folier som er forsynt med de kjente kjemiske klebesjikt, og selv når produktene brukes i form av sinkklorid-dobbeltsalter.

En annen spesiell gruppe blandkondensater har særlige fordeler når det gjelder herding av hydrofile kolloider. Blandkondensater tilhørende denne gruppe er blandkondensater av difenylamin-4-diazoniumsalter og urea eller lignende forbindelser. Kolloidsjikt som herdes med disse kondensater under påvirkning av lys, har bedre hydrofile egenskaper etter herding enn slike som sensitiveres med de hittil kjente diazoharpikser. Denne virkning er viktig, for fremstilling av trykkplater, som f.eks. beskrevet i U.S. patent nr. 3.085.008.

Det skal videre bemerkes at blandkondensater fremstilt fra diazoniumsalter og overskudd av fenoler er i stand til å gi positive kopier ved vandig alkalisk fremkalling (om ønsket med tilsetning av en liten mengde oppløsningsmiddel).

De nye kondensasjonsprodukter kan kombineres med vannoppløselige og vannuoppløselige polymere i oppfinnelsens reproduksjonsmaterialer. Særlig vil fremstillingen av reproduksjonssjikt som inneholder vannuoppløselige polymere forenkles når man bruker de nye kondensasjonsprodukter, siden sistnevnte særlig lett kan fås i saltform som er forenbar med disse polymere, og lett oppløselige i en rekke organiske oppløsningsmidler. Reproduksjonssjiktet fremstilles på samme måte som med de kjente diazoharpikser, d.v.s. diazokondensatene oppløses som sådanne eller om ønsket sammen med andre sjiktbestanddeler i et egnet oppløsningsmiddel og et underlag belegges med oppløsningen. Egnede underlag eller bærelag er f.eks. slike som er nevnt på side 2 i foreliggende beskrivelse.

I enkelte tilfeller kan man også anvende blandkondensatene i form av en meget finfordelt suspensjon. Man kan f.eks. gjennomføre belegningen ved neddypping eller uthelling og avsugning, ved uthelling og avkasting av overskudd av oppløsning, ved børsting, putepåføring eller valsepåføring, eller på andre måter. Belegget tørkes deretter ved romtemperatur eller ved forhøyet temperatur.

Man kan tilsette en rekke stoffer og forbindelser i

form av andre egnede bestanddeler til reproduksjonssjiktene.

Eksempler kan være:

Syrer: f.eks. fosforsyrer (særlig syrer av 5-verdig fosfor og fortrinnsvis ortofosforsyre), fosfonsyrer, fosfinsyrer og arsonsyrer, videre de sterke syrer som er beskrevet i US patent nr. 3.235.382, som svovelsyre, hydrogenbromsyre, organiske sulfonsyrer som f.eks. toluensulfonsyre, metansulfonsyre og naftalen-1,5-disulfonsyre, videre arsensyre og heksafluor-fosforsyre, videre de organiske polysyrer som er beskrevet i

U.S. patent nr. 3.179.518, f.eks. polyakrylsyre, polyvinylfosfonsyre, polyvinylsulfonsyre, mellitsyre og polyvinylhydrogenftalat.

Vannoppløselige polymere: f.eks. polyvinylalkohol, polyetylenoksyd, partielt forsåpet polyvinylacetat med et acetylinnhold på opp til 40%, polyakrylamid, polydimetylakrylamid, polyvinylpyrrolidon, polyvinylmetylformamid, polyvinylmetylacetamid og copolymere av monomere som danner disse polymere eller med monomere som danner vannoppløselige polymere i en slik mengde at vannoppløseligheten av de copolymere opprettholdes, videre naturlige stoffer eller modifiserte, naturlige stoffer som gelatin, metylcellulose, karboksymetylhydroksyetylcellulose, alginater og lignende.

Polymere som er tungt oppløselige eller uoppløselig i vann, f.eks. fenolharpikser, epoksyharpikser, oljemodifiserte alkylharpikser, amin-formaldehydharpikser som urea og melaminharpikser, polyamider, polyuretaner, polyvinylharpikser, polyakryl- og polymetakryl-syreestere, polyvinylacetaler, polyvinylklorid, polyestere og polyetere som man f.eks. får ved polymerisasjon av vinyletere, av oksiraner, oksetaner eller tetrahydrofuran. De polymere kan også inneholde grupper som vil øke oppløseligheten i alkali, f.eks. karboksyl, karboksylsyreanhydrid, sulfonsyre, sulfonsyreamid og fosfonsyregrupper, videre svovelsyre-halvestere, fosforsyre-monoestere og fosfonsyre-monoestergrupper. De polymere kan innføres i reproduksjonssjiktene enten enkeltvis eller når de er forenbare med hverandre også i form av blandinger.

Man oppnår trykkplater med vesentlig øket levetid

133035

med reproduksjonssjikt som inneholder blandkondensater kombinert med polyvinylformaldehydharpikser, særlig på kornet aluminiumunderlag.

Farget eller ufarget pigment

Fargestoffer

Plastiseringsmidler

Fuktemidler

Sensitivatorer

Indikatorer

Fettsyrer

Aldehyder, særlig formaldehyd, kan også tilsettes reproduksjonssjiktene.

Alle additiver bør naturligvis velges slik at de er forenbare med diazokondensatene og videre absorberer lys i så liten grad som mulig, i det bølgelengdeområdet som dekomponerer diazoforbindelsene.

Additivene kan vanligvis innføres i reproduksjonssjiktene i følgende mengder:

Syrer: På metallunderlag og overflateforsåpet celluloseacetatfilm tilsettes syrer av 5-verdig fosfor, særlig ortofosforsyre i mengder på f.eks. 0,01 til 4 mol, fosfonsyrer og arsonsyrer i mengder på 0,01 til 3 mol pr. mol diazogruupper. På papiirunderlag som beskrevet i U.S.patent nr. 2.778.735, kan man i tillegg til fosforsyre også bruke sterke syrer som tidligere omtalt, i mengder på 1 til 100 mol pr. mol diazoforbindelse. I denne forbindelse betyr 1 mol den mengde som inneholder 1 gramatom P, As eller ekvivalent COOH.

De organiske polysyrer benyttes i den grad de er lett vannoppløselige, generelt i mengder på bare 0,01 til 3 mol pr. mol diazoforbindelse.

Vannoppløselige polymere tilsettes vanligvis i mengder opp til 100 vektdeler pr. vektdel diazoforbindelse, fortrinnsvis høyst 20 vektdeler.

Man vil generelt ikke tilsette over 20 vektdeler pr. vektdel diazoforbindelse av polymere som er uoppløselige i vann, det foretrukne område overstiger ikke 10 vektsdeler.

Når reproduksjonssjiktene inneholder vannoppløselige og/eller vannuoppløselige polymere, tilsettes fargede eller u-

fargede pigmenter vanligvis bare i mengder som ikke overstiger 50 vekt-% basert på polymervekten.

Plastiseringsmidler, fargestoffer, fuktemidler, sensitivatorer, indikatorer og fettsyrer tilsettes generelt til reproduksjonssjiktene i mengder som ikke overstiger 20 vekt-% og fortrinnsvis ikke overstiger 10 vekt-% basert på vekten av de andre sjiktbestanddeler.

Reproduksjonssjikt som inneholder eller består av de nye diazokondensater kan også kombineres med kjente lysfølsomme systemer. Dette gjelder f.eks. de kjente diazoharpikser (formaldehydkondensater av substituerte eller usubstituerte 4-diazo-difenylaminer), p-kinondiazider, iminokinondiazider, azidoforbindelser, foto-kryssbindingsdannende polymere med azidogrupper, chacon-grupper, kanelsyregrupper, allylester- og allylester-grupper og fotopolymersjikt.

Avhengig av sjiktbestanddelene er egnede oppløsningsmidler for fremstilling av beleggoppløsningene f.eks. vann, alkoholer som metanol, etanol og etylenglykolmonoetyleter, dimetylformamid, dietylformamid og lignende. Vann benyttes fortrinnsvis, om ønsket sammen med et organisk oppløsningsmiddel, når det gjelder oppløsning av metallhalogenid-dobbeltsalter, sulfater og fosfater av de nye diazokondensater.

Rene organiske oppløsningsmidler eller slike som bare inneholder liten vannmengde foretrekkes i forbindelse med klorider, bromider og salter av de nye diazokondensater som er for en stor del vannuoppløselige, f.eks. salter av organiske sulfonsyrer, fluoborsyre og heksafluorfosforsyre. I disse tilfeller kan man i tillegg til alkoholer eller amider som vanligvis er gode oppløsningsmidler for disse forbindelser, tilsette oppløsningsmidler som oppløser nevnte stoffer relativt tungt, f.eks. etere som dioksan og tetrahydrofuran, estere som eddiksyre-etyleter, butylacetat og etylen-glykolmonometyleter-acetat, ketoner som metyletylketon, cykloheksanon og lignende, for å forbedre beleggsammensetningenes utjevningsegenskaper.

De således fremstilte reproduksjonsmaterialer kan brukes direkte etter fremstilling, men det kan også gå dager, uker eller måneder mellom fremstilling og fremkalling. Det er en fordel å lagre dem tørt og kjølig.

133035

Reproduksjonsmaterialet behandles ved billedvis eksponering gjennom en original. For billedvis eksponering med lys kan man benytte en hvilken som helst lyskilde som er kjent for reproduksjonsformål, forutsatt at den emitterer lys i det langbølgede ultrafiolette område og i kortbølgede synlige område, f.eks. kullbuelamper, høytrykks-kvikksølvdamplamper, xenon-impulslamper og andre.

Etter lyseksponering fremkalles med egnet fremkaller. Egnede fremkallere er f.eks. vann, blandinger av vann med organiske oppløsningsmidler, vandige saltoppløsninger vandige oppløsninger av syrer som fosforsyre med eventuell tilsetning av salter eller organiske oppløsningsmidler, eller alkaliske fremkallere, f.eks. vandige oppløsninger av natriumsalter av fosforsyre eller kiseltsyre. Likeledes kan man tilsette organiske fremkallere til nevnte fremkallertypen. I enkelte tilfeller kan man også fremkalle med ufortynnede organiske oppløsningsmidler. Fremkallerne kan inneholde andre bestanddeler, som f.eks. fuktemidler og hydrofiliserende midler.

Fremkallingen gjennomføres på kjent måte, f.eks. ved neddypping eller overstrykning eller skylling med fremkallervæske.

Reproduksjonssjikt fremstilt med de nye kondensasjonsprodukter danner negative kopier av originalene i nesten alle tilfeller. Når man tilsetter fenolharpikser til reproduksjonssjiktene, spesielt fenol i overskudd i forhold til blandkondensatet, kan man imidlertid oppnå positive kopier av originalen med alkalisk fremkalling.

Avhengig av sjiktsammensetningen, underlagsmaterialet og fremkallingen, kan man f.eks. med de nye diazokondensater lage enkeltkopier, relieffbilder, tonede bilder, trykkplater for rastertrykk, relieff-trykk, intagliotrykk og planografisk trykk eller trykte kretser. I mange tilfeller kan man forbedre slitasjebestandigheten og den kjemiske motstandsevne hos billedstensilen ved innbrenning.

Reproduksjonsmaterialer ifølge foreliggende oppfinnelse kan lagres i månedsvis, forutsatt at man har valgt egnede komponenter. Alternativt kan reproduksjonssjiktene påføres underlaget umiddelbart før bruk hvis dette er ønskelig. Bland-

kondensatene ifølge oppfinnelsen er velegnet for såkalte "påstryknings"-metoder, hvorved et metallunderlag, særlig et aluminiumunderlag som er mekanisk og/eller kjemisk forbehandlet på gunstig måte, bestrykes enten manuelt eller ved hjelp av enkle innretninger med et lysfølsomt sjikt av trykkeren for fotomekanisk fremstilling av en trykkplate. For dette formål er foreliggende diazoforbindelsers høye lysfølsomhet og fremragende oleofile egenskaper hos de lysdekomponerte produkter en spesielt stor fordel.

De nye diazo-blandkondensater kan også brukes av trykkeren for sensitivering av forbelagte (men ikke for-sensitiver-te) trykk-tekstiler. Alternativt kan de brukes for fremstilling av forsensitiver-te raster-trykkstensiler som har den fordel i forhold til de kjente kromatsensitiver-te raster-trykkstensiler at de har betraktelig bedre lagringsevne. Den gode lysfølsomhet for de nye diazoforbindelser er også en fordel ved raster-trykking.

For å oppnå bedre identifisering av blandkondensatene i tillegg til elementær-analyse-resultater, er molekyl-forholdet - beregnet fra de verdier som analysen gir - anført i mange eksempler hvor diazoforbindelsen, komponent B og/eller komponent B₁ går inn i produktets struktur. Dette molekylforhold ble beregnet ut fra noe forenklete antagelser. Selv om resultatene ikke kan og ikke gjør krav på å fastlegge den eksakte struktur for blandkondensater ifølge oppfinnelsen, er verdiene tilstrekkelige til å identifisere kondensasjonsprodukter som har reproduserbare egenskaper.

Som nevnt tidligere er kondensasjonsbetingelsene og særlig de anvendte mengder, av utgangsstoffer, viktige og nødvendige for identifikasjon av sluttproduktene. Eksempelene inneholder all informasjon som er nødvendig for fremstilling av blandkondensatene.

I eksemplene forholder vektdeler og volumdeler seg til hverandre som gram til milliliter. Prosentdeler er oppført på vektbasis hvis intet annet er anført. Temperaturene er °C. I analyseverdiene betegner N totalt nitrogeninnhold og ND diazonitrogen.

Normalt har man ikke gjort særlige anstrengelser for å oppnå en fullstendig tørking av kondensasjonsproduktene, slik

133035

at de fremstilte produkter eventuelt inneholder mindre mengder vann eller kondensasjonsmiddel. Videre kan varierende mengder metallsalter være kommet med i enkelte tilfeller under fellingen. Imidlertid kan innholdet av aktiv forbindelse enkelt fastslås ved analyseverdiene.

Betegnelsen "råkondensat" som anvendes i eksemplene, betegner generelt den rå kondensasjonsblanding som man får etter kondensering, og som normalt inneholder kondensasjonsmedium og eventuelt oppløsningsmiddel.

For bedre orientering er diazoforbindelser $A-N_2X$ og komponenter B og B_1 anvendt for fremstilling av blandkondensatene ifølge oppfinnelsen oppført i følgende tabell 1 med henvisningstall. I eksemplene vises det da til disse tall.

Tabell 1.

Diazoforbindelser.

- diazo 1: difenylamin-4-diazoniumsalt
- diazo 2: 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsalt
- diazo 3: 4'-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsalt
- diazo 4: 2'-karboksy-difenylamin-4-diazoniumsalt
- diazo 5: 2,4',5-trietoksy-difenyl-4-diazoniumsalt
- diazo 6: 4-(4-metyl-fenylmerkapt)-2,5-dimetoksybenzen-diazoniumsalt
- diazo 7: 2,5-dimetoksy-4-fenoksy-benzen-diazoniumsalt
- diazo 8: 4-(2,5-dietoksy-benzoylamino)-2,5-dietoksybenzen-diazoniumsalt
- diazo 9: 3-metoksy-difenylenoksyd-2-diazoniumsalt
- diazo 10: 2-sulfo-4-diazo-difenylamin (indre salt)
- diazo 11: 4-[N-metyl-N-naftyl-(1)-metyl amino]-benzen-diazoniumsalt
- diazo 12: 4-diazo-difenylamin-3-karboksytsyre (indre salt)
- diazo 13: 2,5-dimetoksy-4-(N-metyl-N-fenylmerkaptocetyl amino)-benzen-diazoniumsalt
- diazo 14: 4-[N-metyl-N-(p-fenyl-merkaptocetyl)-amino]-benzen-diazoniumsalt

Komponenter B og B_1

- nr. 1: 3,5-dimetyl-anilin
- nr. 2: difenylamin

133035

- nr. 3: 4-klor-difenylamin
- nr. 4: 3-metoksy-difenylamin
- nr. 5: 4-metyl-difenylamin
- nr. 6: 4-nitro-difenylamin
- nr. 7: 2-dimetylamino-naftalen
- nr. 8: fenol
- nr. 9: 4-tert.-butyl-fenol
- nr. 10: 4-nitro-fenol
- nr. 11: 4-hydroksy-kannelsyre
- nr. 12: 4-hydroksy-benzosyre
- nr. 13: 2-hydroksy-naftalen-6-sulfonsyre
- nr. 14: benzen
- nr. 15: fenantren
- nr. 16: mesitylen
- nr. 17: anisol
- nr. 18: 2-fenoksy-etanol
- nr. 19: fenoksy-eddiksyre
- nr. 20: 3-metyl-fenoksymetyl-fosfonsyre
- nr. 21: 4-klor-fenoksymetyl-fosfonsyre
- nr. 22: 4-tert.-butyl-fenoksymetyl-fosfonsyre
- nr. 23: 2-metoksy-naftalen-6-sulfonsyre
- nr. 24: difenylen-oksyd
- nr. 25: p-toluen-sulfonsyreamid
- nr. 26: N,N'-dimetylol-ravsyre-diamid
- nr. 27: sebacinsyre-diamid
- nr. 28: hekso-metoksymetyl-melamin
- nr. 29: N,N'-dimetylol-urea
- nr. 30: N,N'-dimetylol-tereftalsyre-diamid
- nr. 31: 2,6-dimetylol-4-metyl-fenol
- nr. 32: 2,6-dimetylol-4-metyl-anisol
- nr. 33: dihydroksymetyl-duren
- nr. 34: di-acetoksymetyl-duren
- nr. 35: 1,3-dimetyl-4,6-dimetylol-benzen
- nr. 36: 1,3-diisopropyl-4,6-dimetylol-benzen
- nr. 37: 1,5-di-acetoksymetyl-naftalen
- nr. 38: 1,4-dimetylol-benzen
- nr. 39: teknisk bis-metoksymetyl-difenyleter
(sammensetning angitt i eksempel 21)
- nr. 40: 4,4'-di-acetoksymetyl-difenyleter

133035

- nr. 41: 4,4'-di-metoksy-metyl-difenyleter
- nr. 42: 2,5-di-etoksymetyl-tiofen
- nr. 43: 9,10-dimetoksymetyl-antracen
- nr. 44: benzhydrol
- nr. 45: 1,4-bis-(α -hydroksybenzyl)-benzen
- nr. 46: 1,3-diisopropyl-4,6-di-metoksymetyl-benzen
- nr. 47: 4,4'-dimetoksymetyl-difenylsulfid
- nr. 48: metoksymetyl-difenyleter, fremstilt ved omsetning av teknisk klormetylert difenyleter med natrium-metylat (sammensetning se eksempel 84)
- nr. 49: 2,2'-bis-(4-hydroksymetyl-fenoksy)-dietyleter
- nr. 50: 1,3-bis-(4-hydroksymetyl-fenoksy)-propan
- nr. 51: bis-metoksymetyl-difenylenoksyd
- nr. 52: 4,4'-bis-metoksymetyl-difenylmetan
- nr. 53: metoksymetylert bifenyl
- nr. 54: metoksymetylert 4,4'-dimetyl-difenyleter
- nr. 55: metoksymetylert 2-isopropyl-5-metyl-difenyleter
- nr. 56: metoksymetylert 3-brom-4-metoksy-difenyleter
- nr. 57: metoksymetylert dibenzo-tiofen
- nr. 58: metoksymetylert 1,4-difenoksybenzen
- nr. 59: 2,6-bis-(metoksymetyl)-4-metyl-fenol
- nr. 60: difenyleter
- nr. 61: N,N'-dimetylol-oksamid
- nr. 62: adipinsyrediamid
- nr. 63: N,N'-dimetylol-adipinsyre-diamid
- nr. 64: trimetylolcitramid
- nr. 65: p-toluensulfonsyre-anilid
- nr. 66: p-toluensulfonsyre-etylamid
- nr. 67: 1,3-benzen-disulfonsyre-diamid
- nr. 68: fenyltiourea
- nr. 69: fenylurea
- nr. 70: 2-benzoylamino-1,4-dietoksy-benzen
- nr. 71: 3-amino-pyren
- nr. 72: 2-fenyl-amino-pyridin
- nr. 73: tiofen

Eksempler 1 til 35

I de følgende eksempler vises hvorledes man kan oppnå gode til fremragende oleofile egenskaper for eksponeringsproduktene

av 35 av foreliggende nye kondensasjonsprodukter når disse er påført overflateforsåpet celluloseacetatfilm, kombinert med forbedret lysfølsomhet, sammenlignet med kjente, rene formaldehydkondensater. Sammensetningen av kondensasjonsprodukter og beleggoppløsninger er oppført i nedenstående tabell 2.

Tabell 2

Eksem- pel	Blandkondensat (BK)			Beleggoppløsning	
	Diazoforbindelse $A(-D)_n$	Komponent B eller B_1	CH_2O Opparbeidet i form av:	Mengdefor- hold mellom $A(-D)_n$ og B eller B_1 i BK (ca.)	% BK Andre additiver Oppløsnings- middel (volum- deler)
1	diazo 2, Cl^-	6	+	$Cl^- \cdot \frac{ZnCl_2}{2}$	1 : 0,5 2 % H ₂ O
2	diazo 2, $H_2PO_4^-$	5 eller 5 + 2	+	$H_2PO_4^- \cdot H_3PO_4$	1 : 0,75 2 % H ₂ O/n- butanol 96 : 4
3	diazo 2, $H_2PO_4^-$	5	+	$H_2PO_4^- \cdot H_3PO_4$	1 : 0,42 2 % H ₂ O
4	diazo 2, Cl^-	8	+	rå-kondensat til 1:0,25	1 : 0,15 1 % H ₂ O
5	diazo 1, Cl^-	8	+	rå-kondensat	1 : 0,3 1 % H ₂ O
6	diazo 1, Cl^-	11	+	$CH_3SO_3^-$	1 : 1,1 1,8 % H ₂ O
7	diazo 1, HSO_4^-	10	+	HSO_4^-	1 : 0,8 2 % EGME/DMF /H ₂ O 55:35:10
8	diazo 1, HSO_4^-	14+15	+	Cl^-	overskudd på 9,6 C-atomer pr. N ₂ -gruppe 0,9% H ₂ O (uoppløse- lig komp. frafiltre- res)

Tabell 2 (forts.)

Eksem- pel	Blandkondensat (BK)				Beleggoppløsning		
	Diazoforbindelse A(-D) _n	Komponent B eller B ₁	CH ₂ O	Opparbeidet i form av:	Mengdefor- hold mellom A(-D) og B eller B ₁ i BK (ca.) ¹	% BK Andre additiver	Opplø- snings- middel (volum- deler)
9	diazo 1, HSO ₄ ⁻	16	-	Cl ⁻ · $\frac{\text{ZnCl}_2}{2}$	1 : 1	2 %	H ₂ O/eta- nol 8 : 2
10	diazo 1, HSO ₄ ⁻	17	-	Cl ⁻ · $\frac{\text{ZnCl}_2}{2}$ eller HSO ₄	1 : 0,5	1,2 %	H ₂ O
11	diazo 2, HSO ₄ ⁻	18	-	H ₂ PO ₄ ⁻ · H ₃ PO ₄	1 : 1	2,0 %	H ₂ O
12	diazo 1, Cl ⁻	19	-	CH ₃ SO ₃ ⁻	1 : 1,46	2,0 %	H ₂ O
13	diazo 2, HSO ₄ ⁻	27	-	Cl ⁻ · $\frac{\text{ZnCl}_2}{2}$	1 : 0,65	1,6 %	H ₂ O
14	diazo 3, HSO ₄ ⁻	-	30	Cl ⁻ · $\frac{\text{ZnCl}_2}{2}$	C:N=23,6:5	1,2 %	EGMME/DME /H ₂ O 55:37:8
15	diazo 2, H ₂ PO ₄ ⁻	-	31	H ₂ PO ₄ ⁻ · H ₃ PO ₄	1 : 1	1,65 %	H ₂ O/C ₂ H ₅ - OH 8:2
16	diazo 2, HSO ₄ ⁻	-	33	Cl ⁻	1 : 1,1	1,0 %	EGMME

Tabell 2 (forts.)

Eksempel	Blandkondensat (BK)				Beleggoppløsning		
	Diazoforbindelse A(-D) _n	Komponent B eller B ₁	CH ₂ O	Opparbeidet i form av:	Mengdeforhold mellom A(-D) _n og B eller B ₁ i BK (ca.)	% BK Andre additiver	Oppløsnings- middel (volum- deler)
17	diazo 2, HSO ₄ ⁻	-	32	-	Cl ⁻	1 : 1,1	1,0% H ₂ O
18	diazo 1, HSO ₄ ⁻	-	35+37	-	Cl ⁻	overskudd på 9,6 C-atomer pr. N ₂ -gruppe	0,8% H ₂ O
19	diazo 2, HSO ₄ ⁻	-	36	-	Cl ⁻	1 : 2,4	1,65% EGMME
20	diazo 4, H ₂ PO ₄ ⁻	-	34	-	Cl ⁻	1 : 1,1	1,0 % EGMME
21	diazo 2, HSO ₄ ⁻	-	39	-	Cl ⁻	overskudd på 10,6 C-atomer pr. N ₂ -gruppe	1,0 % H ₂ O
22	diazo 1, HSO ₄ ⁻	-	45	-	Cl ⁻	1 : 0,716	0,92% EGMME
23	diazo 1, HSO ₄ ⁻	-	44	+	Cl ⁻	1 : 0,9	0,5 % EGMME
24	diazo 2, HSO ₄ ⁻	-	39	+	rå-kondensat	1 : 0,2	2,0 % H ₂ O

Tabell 2 (forts.)

Eksem- pel	Blandkondensat (BK)				Beleggoppløsning		
	Diazoformbindelse A(-D) _n	Komponent B eller B ₁	CH ₂ O	Opparbeidet i form av:	Mengdefor- hold mellom A(-D) _n og B eller B ₁ i BK (ca.)	% BK Andre additiver	Opplø- snings- middel (volum- deler)
25	diazo 2, HSO ₄ ⁻	-	36	Cl ⁻	1 : 1,05	a) 0,1% 2 moleky- ler av H ₃ PO ₄ / diazogruppe	H ₂ O
26	diazo 1, HSO ₄ ⁻	-	-	Cl ⁻ · $\frac{\text{ZnCl}_2}{2}$	-	b) 0,1% 1/2 mol ZnCl ₂ / diazogruppe	H ₂ O
27	diazo 1, H ₂ PO ₄ ⁻ + diazo 2, H ₂ PO ₄ ⁻	-	42	H ₂ PO ₄ ⁻ · H ₃ PO ₄	1 : 3	0,1% 1,2%	H ₂ O
28	diazo 7, Cl ⁻ · $\frac{\text{ZnCl}_2}{2}$	-	46	Cl ⁻ · $\frac{\text{ZnCl}_2}{2}$	1 : 1,18	2,0 %	H ₂ O
29	diazo 7, Cl ⁻ · $\frac{\text{ZnCl}_2}{2}$	-	46	Cl ⁻ · $\frac{\text{ZnCl}_2}{2}$	1 : 1,5	2,0 % 0,1 %	H ₂ O H ₂ O

Tabell 2: (forts.)

Eksem- pel	Blandkondensat (BK)				Beleggoppløsning		
	Diazoformbindelse A(-D) _n	Komponent B eller B ₁	CH ₂ O	Opparbeidet i form av:	Mengdefor- hold mellom A(-D) _n og B eller B ₁ i BK (ca.)	% BK Andre additiver	Opplø- snings- middel (volum- deler)
30	diazo 8, $\text{Cl}^- \cdot \frac{\text{ZnCl}_2}{2}$	-	38	-	$\text{Cl}^- \cdot \frac{\text{ZnCl}_2}{2}$	1 : 0,4	2,0 % H ₂ O
31	diazo 9, $\text{Cl}^- \cdot \frac{\text{ZnCl}_2}{2}$	-	38	-	$\text{Cl}^- \cdot \frac{\text{ZnCl}_2}{2}$	1 : 0,625	1,0 % H ₂ O
32	diazo 2, HSO_4^-	25	-	+	Cl^-	1 : 0,68	2,0 % H ₂ O
33	diazo 2, Cl^-	-	41	+	Cl^-	1 : 5,4 (se frem- stilling)	1,0% eller 0,1 % H ₂ O
34	diazo 6, $\text{Cl}^- \cdot \frac{\text{ZnCl}_2}{2}$	-	38	-	$\text{Cl}^- \cdot \frac{\text{ZnCl}_2}{2}$	1 : 0,7	1,0 % eller 0,1 % H ₂ O
35	diazo 2, HSO_4^-	-	41	+	Cl^-	overskudd på 17 C-atomer/ N ₂ -gruppe	1,0 % H ₂ O

Når det gjelder rent vandige beleggoppløsninger kan man gjennomføre belegningen ved påstrykning med forskjellige hjelpemidler, mens oppløsninger som overveiende inneholder organiske oppløsningsmidler påføres ved hjelp av en slyngeplate. Varmluft brukes for tørking. Etter billedvis eksponering under en negativ original fremkalles materialet, f.eks. ved å feie over med vann eller en av de kjente buffrede oppløsninger av vann-oppløselig koblingskomponent, f.eks. komponent i pyrazolon-serien. Materialet blir derpå svertet med fettholdig sverte idet eksponeringsproduktene opptar sverten. I mange tilfeller kan man også forsterke bildet ved hjelp av lakker, f.eks. de vanlige emulsjonslakker. I alle tilfelle er de oleofile egenskaper hos de eksponerte produkter av de nye diazokondensater overlegne i forhold til de hittil kjente formaldehydkondensater inneholdende tilsvarende diazoforbindelser.

Dette illustreres ved nedenstående sammenligninger:

Formaldehydkondensater av diazoforbindelser 1 og 2, fremstilt i fosforsyre som beskrevet i U.S. patent nr. 3.311.605 og eksempel 1 i U.S. patent nr. 3.406.159, respektivt, gir eksponeringsprodukter som bare har dårlig svertemottagelighet eller ikke opptar noe sverte i det hele tatt, når de belegges og behandles som ovenfor beskrevet.

Ved å tilsette fosforsyre til beleggoppløsningen oppnås ennå dårligere resultater.

I motsetning til dette har de nye kondensasjonsprodukter fremstilt i fosforsyre, f.eks. produkter ifølge eksempel 2, 3, 11, 15 til 17, 19, 21, 23, 27, 32, 33 og 35, gode til fremragende sverteopptaksevnner i billedområdene. Disse gode oleofile egenskaper tapes ikke ved tilsetning av fosforsyre til beleggoppløsningene. Beleggoppløsningene anvendt i eksemplene 8 og 16 til 22 kan f.eks. inneholde 2 mol fosforsyre pr. diazogruppe, uten nevneverdig forringelse av sverteopptaket på de eksponerte produkter. I eksempel 35 er det til og med 10 mol fosforsyre tilstede pr. diazogruppe. Dette fremgår også av eksemplene 4, 5 og 24, hvor råkondensater fremstilt i fosforsyre brukes for belegging uten å fjerne kondenseringsmidlet.

I disse eksempler vises også at innarbeidelse av mindre mengder komponent B eller komponent B₁ er tilstrekkelig til å frembringe en betraktelig oleofil virkning . Denne virkning fremkommer selv ved innføring av bare 0,15 mol komponent B pr. mol diazoforbindelse, selv om optimale resultater ikke oppnås i

133035

dette tilfelle.

Eksemplene 25, 26, 29 og 33 viser overlegenheten hos de nye kondensasjonsprodukter sammenlignet med formaldehydkondensatet fremstilt i svovelsyre og utfelt i form av sinkklorid-dobbeltsalt, som på nåværende stadium foretrekkes som diazoharpikser. Selv med 0,1 %ige oppløsninger av de nye blandkondensater (eksempel 25) og tilsetning av 2 mol fosforsyre pr. diazogruppe, får man trykkplater med god svertemottagelighet og som gir gode trykk i vandige offset-maskiner. Med en 0,1 %ig oppløsning av tilsvarende formaldehydkondensat (eksempel 26) og behandling på samme måte, får man ikke nevneverdig sverteopptak. Noenlunde tilfredsstillende sverteopptak oppnås bare ved å øke konsentrasjonen av denne diazoforbindelse mange ganger ovenstående mengde.

Fremstillingen og sammensetningen av blandkondensater anvendt i eksemplene 1 til 35 beskrives nå detaljert som følger:

Eksempel 1

10,8 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumklorid (diazo 2, klorid, tabell 1) (97 %) oppløses i 16 volumdeler metansulfonsyre (90 %). 1,8 vektdeler paraformaldehyd innføres i oppløsningen og kondensasjonen gjennomføres i 10 minutter ved en temperatur under 30°C. En oppløsning fremstilt ut fra 4,3 vektdeler 4-nitrodifenylamin (komponent B, nr. 6, tabell 1) og 32 volumdeler 90 %ig metansulfonsyre tilsettes umiddelbart dråpevis ved 25°C under røring, og røringen fortsettes i 1 3/4 time. Råkondensatet røres i 600 volumdeler vann uten tidsforsinkelse, hvorpå fraksjon I av blandkondensater utfelles i form av en harpiksmasse. For rensing oppløses denne masse i 120 volumdeler etylenglykol-monometyleter og omfelles ved å innføre oppløsningen i 750 volumdeler isopropanol. Fellingen frafiltreres og lufttørres. Fraksjon I: 5,3 vektdeler blandkondensat i form av metansulfonat som ifølge analyse inneholder ca. 1,5 enheter 4-nitrodifenylamin pr. diazogruppe (N 11,6 %, ND 3,8 %, S 4,8 %, atomforhold: 6,08 : 2 : 1,1).

Fra filtratet fra første felling (fraksjon I) får man en fraksjon II ved å tilsette sinkklorid og natriumklorid, og denne fraksjon II omfelles ved oppløsning i vann og tilsetning av sinkklorid og natriumklorid. Utbytte: 8,0 vektdeler.

Fraksjon II: Et blandkondensat som inneholder ca. 0,5 mol 4-nitrodifenylamin pr. mol diazoforbindelse. (N 8,2 %, ND 4,1 %, Cl 29,2 %, Zn 5,1 %, atomforhold 4 : 2 : 5,6 : 0,54).

Eksempel 2

14,6 vektdeler 4-metyl-difenylamin (komponent B, nr. 5, tabell 1) oppløses ved 80°C i 120 volumdeler 86,7 %ig fosforsyre. Etter avkjøling til 40°C tilsettes 25,8 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumfosfat (diaz. 2, fosfat, tabell 1), blandingen røres inntil alle komponenter er oppløst og massen avkjøles derpå til omtrent romtemperatur. Ved denne temperatur tilsettes en oppløsning av 4,8 vektdeler paraformaldehyd i 48 volumdeler 86,7 %ig fosforsyre dråpevis, under røring som fortsettes i 15 timer. Råkondensatet dannes ingen felling eller residuum når det oppløses i vann. For utfelling av kondensatet fortynnes reaksjonsblandingen først med 440 volumdeler metanol og settes derpå til 6000 volumdeler isopropanol. Den dannede, fine suspensjon oppvarmes til 40°C under røring inntil den avsetter seg lett når røringen slås av. Fellingen frasuges, suspensjonen to ganger hver gang i 1000 volumdeler isopropanol, vaskes og tørkes under nedsettetrykk ved 40°C. Utbytte: 32,5 vektdeler. Ifølge analyse består blandkondensatet, som foreligger i form av syrefosfat, av ca. 0,75 mol 4-metyl-difenylamin pr. mol diazoforbindelse. (C 48,4 %, ND 4,6 %, P 10,8 %, atomforhold: 24,5 : 2 : 2,12).

Man kan med like godt resultat belegge overflateforsåpet celluloseacetat-bærelag med et blandkondensat som er fremstilt på analog måte bortsett fra at 20 % av 4-metyl-difenylaminet er erstattet med difenylamin.

Eksempel 3

Man gjentar fremgangsmåten beskrevet i eksempel 2, men benytter de følgende utgangsstoffer: 7,3 vektdeler 4-metyl-difenylamin (komponent B, nr. 5, tabell 1), 80 volumdeler 86,7 %ig fosforsyre, 25,8 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumfosfat (diaz. 2, fosfat, tabell 1) og 3,6 vektdeler paraformaldehyd i 32 volumdeler 86,7 %ig fosforsyre. Man bruker 400 volumdeler metanol og 5000 volumdeler isopropanol for utfelling, og fellingen vaskes to ganger hver gang i 600 volumdeler isopropanol. Utbytte: 33,2 vektdeler. Ifølge analyse inneholder blandkondensatet, som foreligger i form av syrefosfat, ca. 0,42 mol 4-metyl-difenylamin pr. mol diazoforbindelse. (C 43,5 %, ND 5,1 %, P 12,4 %, atomforhold: 19,9 : 2 : 2,2).

Eksempel 4

242 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumklorid (diaz. 2, klorid, tabell 1) oppløses i en blanding av 265,5 vektdeler

133035

93 % fosforsyre og 8,55 vektdeler vann, hvorefter man tilsetter 29,7 vektdeler paraformaldehyd til oppløsningen. Kondensasjonen gjennomføres i 48 timer ved 40°C. Reaksjonsblandingen deles i tre like deler. Til hver av disse tre deler settes en fenoloppløsning som består av 18,8 vektdeler fenol (komponent B, nr. 8, tabell 1) og 4,4 vektdeler vann, dråpevis, i nedenstående mengder:

- 1: 5,22 vektdeler = 0,15 mol fenol pr. mol diazoforbindelse
- 2 : 6,97 vektdeler = 0,20 mol fenol pr. mol diazoforbindelse
- 3: 8,64 vektdeler = 0,25 mol fenol pr. mol diazoforbindelse.

Kondensasjonen fortsettes i 3 timer etter tilsetning av fenoloppløsningene. Råkondensatene danner klare oppløsninger i vann.

Eksempel 5

6,6 vektdeler paraformaldehyd innføres i 63,4 vektdeler 86,7 %ig fosforsyre under røring, og deretter tilsettes 46,3 vektdeler difenylamin-4-diazoniumklorid (diazol 1, klorid, tabell 1). Etter to timers kondensasjon ved 40°C, innføres 6,2 vektdeler fenolvann-blanding (vektsforhold 9 : 1), og kondensasjonen fortsettes i 17 timer ved 40°C. Man får et råkondensat på denne måten som danner en klar vannoppløsning.

Eksempel 6

4,6 vektdeler difenylamin-4-diazoniumklorid (diazol 1, klorid, tabell 1) og 3,3 vektdeler 4-hydroksy-kannelsyre (komponent B, nr. 11, tabell 1) oppløses ved romtemperatur i 30 volumdeler metansulfonsyre (90 %ig). Oppløsningen avkjøles til +3°C og man innfører langsomt 1,2 vektdeler paraformaldehyd ved denne temperatur. Kondensasjonen fortsettes i 30 minutter ved samme temperatur. På dette trinn danner råkondensatet en klar oppløsning i vann. Reaksjonsblandingen fortynnes umiddelbart med 10 volumdeler metanol under kjøling, og reaksjonsproduktet felles ved å røre blandingen i 400 volumdeler isopropanol. Fellingen suspenderes to ganger, hver gang i 200 volumdeler isopropanol, avsuges og tørkes under nedsatt trykk. Utbytte: 7,4 vektdeler. Blandkondensatet (metansulfonat) inneholder ca. 1 mol 4-hydroksy-kannelsyre pr. mol diazoforbindelse. (C 52,4 %, ND 5,1 %, S 6,3 %, atomforhold: 24 : 2 : 1,08).

Eksempel 7

12 vektdeler difenylamin-4-diazoniumsulfat (diazol 1, sulfat, tabell 1) (97,6 %ig) og 5,6 vektdeler 4-nitrofenol (komponent B, nr. 10, tabell 1) oppløses ved romtemperatur i 25 volumdeler

96 %ig svovelsyre. Oppløsningen avkjøles raskt til $+5^{\circ}\text{C}$, og derpå innføres 2,4 vektdeler paraformaldehyd under røring, mens temperaturen holdes ved $+5^{\circ}\text{C}$ til $+10^{\circ}\text{C}$. Man fortsetter røringen i 3 timer ved denne temperatur og kondensatet felles ut i form av sulfatet ved å røre blandingen i 500 volumdeler isopropanol. Etter fire gangers vasking med hver gang 200 volumdeler isopropanol, avsuges fellingen og tørkes under nedsatt trykk. Utbytte: 17,1 vektdeler. Ifølge analyse inneholder det kondenserte produkt ca. 0,8 mol 4-nitrofenol pr. mol diazoforbindelse. (C 47,0 %, ND 5,7 %, S 7,7 %, atomforhold: C : ND : S = 19,25 : 2 : 1,18).

Eksempel 8

0,78 vektdeler benzen (komponent B, nr. 14, tabell 1) oppløses i 100 volumdeler metansulfonsyre (90 %), 6,17 vektdeler difenylamin-4-diazoniumsulfat (diaz 1, sulfat, tabell 1) (95 %) tilsettes, og, så snart som hele massen er oppløst, innføres 1,2 vektdeler paraformaldehyd under røring. En varm oppløsning (100°C) fremstilt på forhånd av 1,78 vektdeler fenantren, (komponent B, nr. 15, tabell 1) i 20 volumdeler iseddik helles umiddelbart opp i den omhyggelig omrørte blanding som kondenseres i 14 timer ved romtemperatur. Det dannes et råkondensat som danner en klar oppløsning i vann, d.v.s. et sant blandkondensat. På kjent måte, f.eks. ved tilsetning av en mettet vanlig saltoppløsning, kan kondensasjonsproduktet felles ut og isoleres som klorid. Utbytte: 4,5 vektdeler. Produktet inneholder en liten mengde vanlig salt. (C 60,7 %, N 9,0 %, atomforhold: 23,6 : 3).

Eksempel 9

11,3 vektdeler mesitylen (komponent B, nr. 16, tabell 1) innføres under kraftig røring ved $+5^{\circ}\text{C}$ i 100 volumdeler 80 %ig svovelsyre. Under fortsatt kraftig røring tilsettes en omhyggelig blanding av 32,3 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsulfat (diaz 2, sulfat, tabell 1) og 6 vektdeler paraformaldehyd i blandingen i løpet av 20 minutter mens temperaturen hindres fra å stige over $+12^{\circ}\text{C}$. Etter fortsatt røring i 1 time ved $+10$ til $+15^{\circ}\text{C}$ helles blandingen umiddelbart opp i 4000 volumdeler isvann og oppvarmes til 60°C for å oppløse hele blandingen. Sinkklorid-dobbeltsaltet utskilles på kjent måte fra oppløsningen som klares over benkull ved tilsetning av sinkklorid og natriumklorid. For å frigjøre sinkklorid-dobbeltsaltet fra overskudd av vanlig salt, oppløses

råproduktet i 260 volumdeler dimetylformamid (etter tørking), saltet frafiltreres og kondensatet utfelles på nytt ved utrøring i 2000 volumdeler isopropanol, vaskes omhyggelig med isopropanol og tørkes under nedsatt trykk ved 40°C. Utbytte: 23,2 vektdeler. Ifølge analyse inneholder kondensatet ca. 0,7 mol av den andre komponent pr. mol diazoforbindelse. (C 56,4 %, N 9,4 %, atomforhold: 21 : 3).

Eksempel 10

30 vektdeler 97,6 %ig difenylamin-4-diazoniumsulfat (diazo 1, sulfat, tabell 1) og 5,4 vektdeler anisol (komponent B, nr. nr. 17, tabell 1), røres kraftig ut ved romtemperatur i 100 volumdeler 80 %ig svovelsyre. 4,5 vektdeler paraformaldehyd innføres under kraftig røring ved 20°C i 10 minutter og man fortsetter røringen i ennå 1 time ved romtemperatur og deretter i 2 timer ved 40°C. For utfelling av kondensatet fortynnes blandingen med 120 volumdeler metanol, røres ut i 2400 volumdeler isopropanol, fellingen frafiltreres og vaskes to ganger ved suspensjon i 1200 volumdeler isopropanol. Kondensatet tørkes ved 40°C under nedsatt trykk. Utbytte: 30 vektdeler. Ifølge analyse inneholder blandkondensatet, som foreligger i sulfatform, ca. 0,5 mol andre komponent pr. mol diazoforbindelse. (C 51,3 %, N 10,7 %, atomforhold: 16,8 : 3).

Alternativt kan råkondensatet behandles ved å oppløse det i 2000 volumdeler vann og utfelle blandkondensatet ved hjelp av sinkklorid og natriumklorid på kjent måte.

Eksempel 11

6,9 vektdeler 2-fenoksy-etanol (komponent B, nr. 18, tabell 1) og 16,2 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumfosfat (diazo 2, fosfat, tabell 1) oppløses ved romtemperatur i 50 volumdeler 86,7 %ig fosforsyre. 3 vektdeler paraformaldehyd tilsettes under røring ved romtemperatur, og blandingen kondenseres i 16 timer ved 40°C. Råkondensatet er fullstendig oppløselig i vann og fortynnes med samme volum metanol, og produktet felles ut ved å røre blandingen ut i 1200 volumdeler isopropanol. Fellingen frafiltreres hurtig, vaskes to ganger ved suspensjon i 500 volumdeler isopropanol og tørkes under nedsatt trykk ved 40°C. Utbytte: 22,7 vektdeler. Ifølge analyse inneholder blandkondensatet ca. et mol av den andre komponent pr. mol diazoforbindelse. (C 46,4 %, N 7,0 %, P 8,7 %, atomforhold: 23,2 : 3 : 1,68).

Man kan få et lignende kondensasjonsprodukt ved å

kondensere følgende utgangsstoffer i 16 timer ved 40°C som angitt ovenfor:

32,3 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsulfat (diaz 2, sulfat, tabell 1), 13,8 vektdeler 2-fenoksyetanol (komponent B, nr. 18, tabell 1), 60 volumdeler 86,7 %ig fosforsyre og 6 vektdeler paraformaldehyd. Råkondensatet oppløses i 400 volumdeler vann, oppløsningen filtreres over aktivkull og etter oppvarming til 40°C felles langsomt ut ved tilsetning av 50 volumdeler 50 %ig sinkkloridoppløsning. Fellingen filtreres fra, vaskes med 5 % natriumkloridoppløsning og tørkes under nedsatt trykk. Utbytte: 54 vektdeler. Ifølge analyse inneholder blandkondensatet ca. 1 mol av den andre komponent pr. mol diazoforbindelse. C 48,0 %, N 7,3 %, atomforhold: 23 : 3).

Eksempel 12

3 vektdeler fenoksyeddiksyre (komponent B, nr. 19, tabell 1) oppløses under røring ved 60°C i 20 volumdeler metansulfonsyre (90 %). Oppløsningen avkjøles til romtemperatur, man oppløser 4,6 vektdeler difenylamin-4-diazoniumklorid (diaz 1, klorid, tabell 1) i blandingen og 1,2 vektdeler paraformaldehyd tilsettes langsomt under omrøring, idet man unngår temperaturstigning til over 40°C ved avkjøling i et kaldt vannbad med mellomrom. Man fortsetter røringen i ytterligere 3 timer ved romtemperatur. Man oppnår et råkondensat som er lett oppløselig i vann. For utfelling av blandkondensatet fortynnes blandingen med 20 volumdeler metanol og innføres under røring i 400 volumdeler isopropanol. Fellingen frafiltreres hurtig ved avsuging, vaskes to ganger ved suspensjon i 150 volumdeler isopropanol, og tørkes umiddelbart ved 40°C under nedsatt trykk. Utbytte: 6,9 vektdeler. Ifølge analyse inneholder blandkondensatet, i form av metansulfonat, ca. 1,4 mol av den andre komponent pr. mol diazoforbindelse. (C 55,2 %, N 7,4 %, atomforhold: 26,2 : 3).

Eksempel 13

4,84 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsulfat (diaz 2, sulfat, tabell 1) og 3,0 vektdeler sebacinsyre-diamid (komponent B, nr. 27, tabell 1) oppløses i 30 volumdeler 90 %ig metansulfonsyre. 0,9 vektdeler paraformaldehyd tilsettes deretter, og blandingen kondenseres i 45 timer ved romtemperatur. Råkondensatet oppløses i 300 volumdeler vann, oppløsningen filtreres over 1

vektedel aktivkull, og kondensatet felles fra filtratet ved tilsetning av 30 volumdeler 50 %ig sinkklorid-oppløsning. For rensing oppløses fellingen på nytt i 500 volumdeler vann og utfelles igjen på samme måten. Utbytte: 5,9 vektdeler. Ut fra analysen antar man at den andre komponent er innført, men det synes som om karbonamidgruppene til en viss grad er forsåpet (C 39,3 %, N 8,2 %, ND 4,02 %, atomforhold: 23,8 : 4,07 : 2).

Eksempel 14

17,75 vektdeler 4-metoksy-difenylamin-4'-diazoniumsulfat (91 %) (diazo 3, sulfat, tabell 1) oppløses i 150 volumdeler 86 % fosforsyre. 11,2 vektdeler dimetylol-tereftalsyre-diamid (komponent B₁, nr. 30, tabell 1) innføres i form av et fint pulver i oppløsningen under kraftig røring og kondensasjonen gjennomføres i 21 timer ved romtemperatur. Råkondensatet oppløses i 1000 volumdeler vann ved 40°C, og kondensasjonsproduktet felles derpå ut fra oppløsningen ved å tilsette 200 volumdeler 50 %ig sinkkloridoppløsning. Dobbeltsaltet fraskilles, oppløses i 500 volumdeler vann ved 50°C og omfelles ved å tilsette sinkklorid. Utbytte: 26,8 vektdeler. (C 46,6 %, N 11,5 %). Ifølge analyse inneholder produktet grunnstoffene N og C i et forhold på 5 : 23,6.

Eksempel 15

6,5 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumfosfat (diazo 2, fosfat, tabell 1) oppløses i 60 volumdeler 86,7 %ig fosforsyre ved 40°C. Oppløsningen avkjøles til romtemperatur og en oppløsning av 3,4 vektdeler 2,6-dimetylol-4-metylphenol (komponent B₁, nr. 31, tabell 1) i 7 volumdeler N-metylpyrrolidon settes til hurtig under omrøring. Blandingen avkjøles så mye at temperaturen ikke overstiger 50°C, og kondenseres deretter i 2 timer ved 40°C. Man oppnår et råkondensat som er oppløselig i vann uten noen rest. For utfelling av kondensasjonsproduktet røres råkondensatet ut i 1000 volumdeler isopropanol, fellingen frafiltreres, vaskes to ganger med 200 volumdeler isopropanol og tørkes. Utbytte: 7,5 vektdeler. Man får et surt fosfat av kondensatet som ifølge analyse inneholder et overskudd på ca. 9 C-atomer pr. diazogruppe sammenlignet med ukondensert diazoforbindelse. Således er ca. 1 mol av den andre komponent kondensert pr. mol diazoforbindelse. (C 47,3 %, N 7,6 %, ND 5,1 %, P 9,4 %, atomforhold: 21,7 : 3 : 2 : 1,67).

Eksempel 16

32,3 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsulfat (diaz 2, sulfat, tabell 1) oppløses i 100 volumdeler 86 %ig fosforsyre. 19,4 vektdeler bis-(hydroksymetyl)-duren (komponent B₁, nr. 33, tabell 1) tilsettes under røring i små porsjoner ved romtemperatur og kondensasjonen gjennomføres i 25 timer ved romtemperatur.

Råkondensatet oppløses i 1000 volumdeler vann, hvorved man får en noe uklar oppløsning som klares ved trykkfiltrering. Kloridet av kondensasjonsproduktet felles derpå ut ved oppvarming av filtratet til 70°C og tilsetning av 220 volumdeler saltsyre (36 %ig saltsyre fortynnet med samme volum vann). For rensing gjentas fellingen på samme måten. Utbytte: 33,8 vektdeler. Ifølge analyse har produktet et overskudd på ca. 13 C-atomer pr. diazogruppe i forhold til ukondensert diazoforbindelse. Dette tilsvarer ca. 1,1 mol andre komponent pr. mol diazoforbindelse. (C 65,0 %, N 8,7 %, Cl 9,2 %, atomforhold: 26,1 : 3 : 1,25).

Eksempel 17

17,8 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsulfat (diaz 2, sulfat, tabell 1) oppløses i 55 volumdeler 86 %ig fosforsyre. 10 vektdeler finpulverisert 4-metyl-2,6-bis-(hydroksymetyl)-anisol (komponent B₁, nr. 32, tabell 1) blir deretter langsomt oppløst under røring. Man fortsetter røringen i 5 timer ved romtemperatur og i 8,5 timer ved 40°C, og blandingen henses i 30 timer ved romtemperatur. Kondensasjonsblandingen oppløses i 300 volumdeler vann (klar oppløsning) og kondensatet felles ut under røring ved +5°C. Med 150 volumdeler mettet borsalt-oppløsning. Fellingen frafiltreres og omfelles på samme måten. Man får 18,7 vektdeler klebrig kondensasjonsprodukt som ifølge analyse har et overskudd på 11,2 C-atomer pr. diazogruppe sammenlignet med ukondensert diazoforbindelse. Dette svarer til et forhold på ca. 1,1 mol andre komponent pr. mol diazoforbindelse. (C 60,3 %, N 8,7 %, Cl 10,2 %, atomforhold: 24,2 : 3 : 1,38).

Eksempel 18

15,42 vektdeler difenylamin-4-diazoniumsulfat (95 %) (diaz 1, sulfat, tabell 1) oppløses i 100 volumdeler metansulfonsyre (90 %). 6,8 vektdeler finpulverisert 1,5-bis-(acetoksymetyl)-naftalen (komponent B₁, nr. 37, tabell 1) blir derpå tilsatt under omrøring. Etter kondensering i 1,5 time ved romtemperatur kan

133035

råkondensatet danne en klar oppløsning i vann. 4,15 vektdeler 1,3-dimetyl-4,6-dimetylol-benzen (komponent B₁, nr. 35, tabell 1) blir derpå innført i blandingen under røring og kondensasjonen fortsettes i ytterligere 45 minutter ved romtemperatur. Råkondensatet oppløses i 500 volumdeler vann (klar oppløsning). Kondensasjonsproduktet utfelles ved +10°C ved tilsetning av 200 volumdeler saltsyre (36,5 %ig syre fortynnet med samme volum vann). For rensing blir produktet oppløst i vann og felt ut på nytt som klorid ved tilsetning av saltsyre. Utbytte: 14,5 vektdeler.

Ifølge analyse har kondensasjonsproduktet et overskudd på 10,7 karbonatomer pr. diazogruppe sammenlignet med ukondensert diazoforbindelse. (C 67,2 %, N 10,4 %, atomforhold: 22,6 : 3).

Eksempel 19

32,4 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsulfat (dialo 2, sulfat, tabell 1) oppløses i 320 volumdeler 86 %ig fosforsyre. Ved en indre utgangstemperatur på 25°C tilsettes 44,5 vektdeler 1,3-diisopropyl-4,6-dimetylol-benzen (komponent B₁, nr. 36, tabell 1) i meget finpulverisert form under røring. Man fortsetter røringen i 1 time uten oppvarmning og gjennomfører kondensasjonen i de neste 20 timer ved +40°C. Man får et råkondensat som danner en klar oppløsning i vann.

Kondensasjonsproduktet utfelles fra den vandige oppløsning av råkondensatet ved hjelp av saltsyre, som igjen løses opp i vann for rensing og omfelles med saltsyre. Utbytte: 64 vektdeler. (C 68,2 %, N 5,1 %, atomforhold: 46,8 : 3). Man kan fra analyse-resultatene slutte at ca. 2,4 mol av den andre komponent er innført pr. mol diazoforbindelse.

Eksempel 20

Ved romtemperatur og under røring tilsettes 2,8 vektdeler bis-(acetoksymetyl)-duren (komponent B₁, nr. 34, tabell 1) langsomt til en oppløsning av 3,4 vektdeler 2'-karboksy-difenylamin-4-diazoniumfosfat (dialo 4, fosfat, tabell 1) i 20 volumdeler 90 % metansulfonsyre, og man fortsetter røringen i 24 timer ved romtemperatur. For å isolere reaksjonsproduktet røres den klare kondensasjonsblanding i 250 volumdeler vann. Fellingen frasuges, vaskes med 250 volumdeler vann, oppløses på nytt ved 50°C og omfelles ved tilsetning av 50 volumdeler 18 % saltsyre. Filtrering av fellingen lettes ved å oppvarme suspensjonen kort til 80°C og avkjøle

igjen. Produktet avsuges, vaskes med 1 N saltsyre og tørkes ved 35°C. Utbyttet er 3,7 vektdeler. (C 64,0 %, N 8,5 %, atomforhold: 26,3 : 3). Ifølge analysen inneholder blandkondensatet ca. 1,1 mol av den andre komponent pr. mol diazoforbindelse.

Eksempel 21

33,2 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsulfat (diaz 2, sulfat, tabell 1) (97,5 %) oppløses i 100 volumdeler 86 % fosforsyre. I løpet av 15 minutter tilsettes 25,9 vektdeler metoksymetyl-difenyloksyd (sammensetning se nedenfor) (komponent B₁, nr. 39, tabell 1) dråpevis under omrøring. Man får et klart råkondensat som røres i ytterligere 1,5 time ved romtemperatur og deretter i 6 timer ved 40°C. Kondensatet oppløses i 500 volumdeler vann og oppløsningen klares for svak blakking ved filtrering. Kondensasjonsproduktet utfelles ved hjelp av saltsyre. Man kan også bruke vanlig salt for utfelling. Hvis man skal ha et produkt som i alt vesentlig er uten fosforsyre, er det en fordel å omfelle produktet på samme måte. Utbytte: 37,6 vektdeler. Ifølge analyse har kondensasjonsproduktet et innhold på 16 karbonatomer i overskudd pr. diazomolekyl i forhold til ukondensert diazoforbindelse. (C 61,7 %, N 7,4 %, Cl 9,3 %, atomforhold: 29,2 : 3 : 1,5).

Metoksymetyl-difenyloksydet som benyttes har følgende sammensetning:

difenyleter	1,3 %
mono-o-(metoksymetyl)-difenyleter	2,2 %
mono-p-(metoksymetyl)-difenyleter	11,8 %
ukjent lignende monometoksymetyl-forbindelse	3,9 %
o,p'-di-(metoksymetyl)-difenyleter	21,9 %
p,p'-di-(metoksymetyl)-difenyleter	47,3 %
tri-(metoksymetyl)-difenyleter	1,3 %
tetra-(metoksymetyl)-difenyleter	9,5 %

Når man innfører metoksymetyl-difenyloksyd i syren i fravær av en diazoforbindelse, oppløses den til å begynne med under kraftig røring. Etter noen sekunder til noen minutter felles det ut et kondensat som er uoppløselig i syren og i kokende vann.

Et blandkondensat som gir eksponeringsprodukter med samme oleofile egenskaper får man ved å erstatte sulfatet av diazo 2 med en ekvimolar mengde sulfat av diazo 1, og forøvrig følge samme fremgangsmåte. Imidlertid får dette blandkondensat med diazo 2

133035

reproduksjonssjikt som oppviser bedre lagringsbestandighet.

Eksempel 22

4,65 vektdeler difenylamin-4-diazoniumsulfat (diaz 1, sulfat, tabell 1) (95 %) oppløses i 600 volumdeler 86 % fosforsyre. Derpå tilsettes 4,65 vektdeler 1,4-bis-(α -hydroksybenzyl)-benzen (komponent B₁, nr. 45, tabell 1) som er oppløst i 30 volumdeler iseddik og tilstrekkelig oppvarmet til at forbindelsen oppløses. Den varme eddiksyreoppløsning helles derpå inn i diazooppløsningen under kraftig røring. Kondensasjonen gjennomføres ved romtemperatur i løpet av 21 timer. Kondensasjonsblandingen oppløses så i 2000 volumdeler vann, filtreres til klarhet og utfelles ved å tilsette 300 volumdeler konsentrert saltsyre. Fellingen fraskilles, oppløses ved 60°C i 500 volumdeler vann, filtreres og utfelles ved å tilsette 50 volumdeler 6 N saltsyre i vann. Produktet som utfelles omfelles en gang til på samme måten. 4,8 vektdeler klorid av kondensasjonsproduktet fåes på denne måten. Ifølge analyse utgjør forholdet C : N : Cl lik 26,6 : 3 : 1,05. Dette svarer til et forhold på ca. 0,73 mol andre komponent pr. mol diazoforbindelse. (C 69,2 %, N 9,1 %, Cl 8,1 %).

Eksempel 23

30,84 vektdeler difenylamin-4-diazoniumsulfat (95 %) (diaz 1, sulfat, tabell 1) oppløses i 1000 volumdeler 86 % fosforsyre. I løpet av 1 time tilsettes 18,4 vektdeler benzhydrol (komponent B₁, nr. 44, tabell 1) i 200 volumdeler iseddik, som tilsettes dråpevis under omrøring. Man gjennomfører kondensasjonsreaksjonen i løpet av 24 timer ved romtemperatur. Man får et klart kondensat som u rå tilstand oppløses i vann uten rest. Halvparten av råkondensatet innføres i 2500 volumdeler vann oppvarmet til 40°C. Kondensasjonsproduktet danner til å begynne med en klar oppløsning og utkrystalliserer i form av små flak ved avkjøling. Utbytte: 21,9 vektdeler. (C 56,6 %, N 8,1 %, P 8,9 %, atomforhold: 24,5 : 3 : 1,5).

Ifølge analyse har kondensasjonsproduktet et innhold på 12,5 flere karbonatomer pr. diazogruppe enn ukondensert forbindelse. Dette svarer til et forhold på ca. 1 mol av den andre forbindelsen pr. mol diazoforbindelse.

Den andre halvpart av råkondensatet blandes med 1,5 vektdeler paraformaldehyd og kondenseres i 20 timer ved

romtemperatur. Råkondensatet oppløses i 2000 volumdeler vann og klares for å bli kvitt en svak blakking ved filtrering. Råkondensatet kan opparbeides på kjent måte i form av sinkklorid-dobbeltsalt, utbytte lik 22,9 vektdeler. (C 59,9 %, N 8,5 %, atomforhold: 24,6 : 3).

Eksempel 24

For fremstilling av råkondensat innføres 11 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsulfat (diazon 2, sulfat, tabell 1) i 39,9 vektdeler 86 % fosforsyre og blandingen avkjøles til romtemperatur. Deretter innføres 5,17 vektdeler av en blanding inneholdende metoksymetyllert difenyletere med sammensetning som angitt i eksempel 21 (komponent B₁, nr. 39, tabell 1), dråpevis og blandingen røres i 1 time.

Deretter oppvarmes blandingen til 40°C, en blanding av 22,1 vektdeler av den samme diazoforbindelse tilsettes sammen med 2,4 vektdeler paraformaldehyd og kondensasjonen gjennomføres i 24 timer ved 40°C. Råkondensatet brukes direkte for fremstilling av belegg-sammensetningen.

Eksempel 25

For fremstilling av diazo-kondensasjonsprodukt oppløses 81 vektdeler diazo 2, sulfat (tabell 1) i 500 volumdeler 85 % fosforsyre, 61 vektdeler 1,3-diisopropyl-4,6-dimetylol-benzen (komponent B₁, nr. 36, tabell 1) innføres i løpet av 15 minutter, og blandingen kondenseres i 39 timer ved 40°C. Kondensasjonsblandingen danner en klar oppløsning i vann og oppløses i 2500 volumdeler vann og omfelles ved tilsetning av 500 volumdeler 18 %ig vandig saltsyre-oppløsning. Etter frafiltrering og vasking med 0,5 N saltsyre tørkes produktet i luft. Utbytte: 113 vektdeler kondensasjons-produkt-klorid. (C 66,2 %, N 8,8 %, atomforhold: 26,3 : 3). Av analyse-resultatet fremgår at kondensatet inneholder ca. 1 mol av den andre komponent pr. mol diazoforbindelse.

Eksempel 26

Man fremstiller diazoharpiks i form av sinkklorid-dobbeltsalt ved å kondensere ekvimolare mengder diazo 1, sulfat, (tabell 1) og formaldehyd i 80 % svovelsyre, på samme måte som angitt i U.S. patent nr. 2.063.631.

Eksempel 27

4,84 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumfosfat

(diaz 2, fosfat, tabell 1) og 4,4 vektdeler difenylamin-4-diazonium-fosfat (diaz 1, fosfat, tabell 1) oppløses i 300 volumdeler 86 % fosforsyre. 6 vektdeler 2,5-bis-(etoksy-metyl)-tiofen (komponent B₁, nr. 42, tabell 1) settes dråpevis til under kraftig røring. Blandingen blir rødlig, men fortsatt klar. Kondensasjonen utføres i 2,5 time ved romtemperatur. Råkondensatet danner en klar oppløsning i vann.

For utfelling av reaksjonsproduktet innføres blandingen under kraftig røring i isopropanol ved ca. 65°C, og avkjøles til romtemperatur. Fellingen frasuges, vaskes omhyggelig med isopropanol og tørkes. Utbytte: 10,9 vektdeler. Ifølge analyse inneholder kondensasjonsproduktet, i form av surt fosfat, komponenten 3-metoksy-4-diazo-difenylamin, 4-diazo-difenylamin og tiofen i et innbyrdes forhold på 0,7 til 0,3 til 2. (C 46,9 %, N 6,7 %, S 10,1 %, OCH₃ 3,1 %, atomforhold: 24,6 : 3 : 1,98 : 0,73).

Når man innfører 2,5-bis-(etoksymetyl)-tiofen i fosforsyre i fravær av diazoforbindelse, dannes umiddelbart et homokondensat av denne forbindelse, hvilket er praktisk talt uoppløselig i syre og i vann.

Eksempel 28

3,6 vektdeler 2,5-dimetoksy-4-fenoksy-benzen-diazonium-klorid (diaz 7, tabell 1) i form av dobbeltsalt med 0,5 mol sinkklorid (inneholdende NaCl, N = 7,7 %) oppløses i 60 volumdeler 93 % fosforsyre. Tørr luft føres gjennom oppløsningen inntil det ikke lenger utslipper noe hydrogenklorid. 2,7 vektdeler 1,3-diisopropyl-4,6-di-(metoksymetyl)-benzen (komponent B₁, nr. 46, tabell 1) blir deretter tilsatt, og blandingen kondenseres i 1 time ved romtemperatur og i 2 timer ved 40°C. Kondensasjonsblandingen oppløses i vann hvor den danner en klar oppløsning, kondensatet utfelles med sinkklorid, fraskilles og tørkes. Utbytte: 2,9 vektdeler. (C 57,6 %, N 4,4 %, atomforhold: 30,6 : 2). Analyse viser at blandkondensatet inneholder ca. 1,2 mol av den andre komponent pr. mol diazoforbindelse.

Eksempel 29

3,6 vektdeler diazoniumsalt anvendt som utgangsstoff i eksempel 28 (diaz 7, sinkklorid-dobbeltsalt, tabell 1) oppløses i 60 volumdeler 90 % metansulfonsyre og man bobler tørr luft gjennom oppløsningen inntil det ikke lenger kommer noe hydrogenklorid.

Derpå innføres 2,7 vektdeler 1,3-diisopropyl-4,6-bis-(metoksymetyl)-benzen (komponent B₁, nr. 46, tabell 1), og blandingen kondenseres i 1 time ved romtemperatur og i 2 timer ved 40°C.

Derpå blandes dette med vann og man befrir den fra uoppløste bestanddeler ved tilsetning av aktivkull og filtrering.

Kondensasjonsproduktet utfelles fra filtratet i form av sinkkloriddobbeltsalt. Utbytte: 5,8 vektdeler. (C 41,0 %, N 2,7 %, atomforhold: 35,3 : 2). Dette svarer til et innhold av ca. 1,5 mol andre komponent pr. mol diazoforbindelse.

Eksempel 30

1,75 vektdeler 4-(2,5-dietoksy-benzoylamino)-2,5-dietoksybenzen-diazoniumklorid (diaz 8, tabell 1) i form av sinkkloriddobbeltsalt (N = 4,8 %) oppløses i 10 volumdeler 90 %ig metansulfonsyre, og tørr luft bobles gjennom blandingen inntil det ikke lenger unnslipper saltsyregass. Deretter tilsettes 0,14 vektdeler 1,4-bis-hydroksymetyl-benzen (komponent B₁, nr. 38, tabell 1). Etter kondensering i 4 timer ved romtemperatur fortynnes blandingen med vann, filtreres, og kondensatet utfelles fra filtratet ved hjelp av sinkkloridoppløsning. Utbytte: 2,2 vektdeler. (C 25,2 %, N 3,6 %, atomforhold: 24,5 : 3).

Eksempel 31

0,78 vektdeler 3-metoksy-difenylen-oksyd-2-diazoniumklorid i form av dobbeltsalt med 0,5 mol sinkklorid (N = 7,2 %) (diaz 9, tabell 1), oppløses i 10 volumdeler 90 % metansulfonsyre, og tørr luft føres gjennom blandingen inntil det ikke lenger unnslipper saltsyregass. Deretter tilsettes 0,14 vektdeler 1,4-dimetylolbenzen (komponent B₁, nr. 38, tabell 1) og kondensasjonen gjennomføres i 4 timer ved romtemperatur. Kondensasjonsproduktet felles ut ved hjelp av sinkklorid. Utbytte: 1,4 vektdeler. (C 22,4 %, N 2,9 %, atomforhold: 18 : 2). Av analysen kan man slutte at ca. 0,6 mol av den andre komponent er innført pr. mol diazoforbindelse.

Eksempel 32

16,2 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsulfat (diaz 2, sulfat, tabell 1) oppløses i 100 volumdeler 93 %ig fosforsyre. 8,6 vektdeler p-toluensulfonsyreamid (komponent B₁, nr. 25, tabell 1) og 22,5 vektdeler 40 %ig vandig formaldehydoppløsning blandes separat, og blandingen kokes kort opp. Man får et seigt kondensasjonsprodukt som felles ut. Etter oppvarming i 10 minutter

133035

på dampbad avkjøles massen og oppløsningen over harpiksen helles av. Harpiksen vaskes ved å knas ut med 10 volumdeler vann. Etter fjerning av vaskevannet oppløses harpiksen i 8 volumdeler varm metanol og den blakke blanding som man får på denne måte helles ut i diazooppløsningen under kraftig røring. Etter kondensering i 2,5 time ved 40°C og påfølgende henstand i 15 timer ved romtemperatur får man en oppløsning som inneholder en moderat mengde uoppløst, hvitt stoff i suspensjon. Ved å avsuge dette gjennom et plastfilter får man et klart kondensat som danner en klar oppløsning i vann. Filtratet oppløses i 250 volumdeler vann og kondensasjonsproduktet felles i form av en seig masse ved å tilsette 210 volumdeler mettet vandig bordsaltoppløsning. Massen renses ved å omfelles på samme måte og tørkes derpå over fosforpentoksyd under nedsatt trykk og gir et fast produkt som kan finrives. Utbytte: 7,6 vektdeler. (C 52,2 %, N 11,5 %, S 4,5 %, atomforhold: 21,2 : 4 : 0,685).

Fra analysen antar man at det foreligger enheter av diazoforbindelsen og av den andre komponent i kondensatet i et forhold på ca. 1 : 0,7.

Eksempel 33

Man lager et kondensasjonsprodukt ut fra 3-metoksydifenylamin-4-diazoniumklorid og formaldehyd som beskrevet i eksempel 1 i U.S. patent nr. 3.406.159, og opparbeider dette i form av et surt fosfat som fremdeles inneholder en del fosforsyre (N 9,3 %, atomforhold C : N : P = 14 : 3 : 2,3).

Produktet har en midlere kondensasjonsgrad på ca. 3 enheter metoksydifenylamin-diazoniumsalt pr. molekyl, hvilket bestemmes for diazoaminoforbindelsen med diisobutylamin i benzen ved frysepunktsenkning for måling av mol-vekt.

10 vektdeler diazo-kondensasjonsprodukt oppløses i 85 vektdeler 85 % fosforsyre. 5,7 vektdeler 4,4'-bis-metoksymetyldifenyleter (komponent B₁, nr. 41, tabell 1) settes dråpevis til blandingen i løpet av 10 minutter og den kondenseres i 20 timer uten ytterligere oppvarming. Den klare kondensatblanding som danner en klar oppløsning i vann, fortynnes med 100 volumdeler vann og 330 volumdeler mettet, vandig vanlig saltoppløsning. Den således dannede felling renses ved oppløsning på nytt i vann, omfelling med vanlig saltoppløsning og det utfelte produkt tørkes. Utbytte: 8,1 vektdeler. (C 48,3 %, N 4,3 %, atomforhold: 39,4 : 3).

Ifølge analysen finnes diazo-homokondensat og den andre

komponent i blandkondensatet i et innbyrdes mol-forhold på ca. 1: 5,4.

Eksempel 34.

5 vektdeler 4-p-tolymerkapto-2,5-dimetoksy-benzen-diazoniumklorid i form av sinkklorid-dobbeltsalt (N = 6,9%) (dialzo 6, tabell 1) oppløses i 40 volumdeler 80% svovelsyre, og tørr luft gjennombobles inntil det ikke lenger rives med hydrogenklorid.

0,88 vekt-deler 1,4-bis-(hydroksymetyl)-benzen (komponent B₁, nr. 38, tabell 1) tilsettes i porsjoner til oppløsningen, som røres i en time ved romtemperatur, og deretter henses over natten. Derpå helles blandingen ut i 300 volumdeler vann, 2 vektdeler aktivkull tilsettes for å fjerne en svak uklarehet, og oppløsningen avsures. Fra det klare filtratet felles kondensasjonsproduktet ut ved å tilsette sinkklorid og vanlig salt. Utbytte: 5,4 vektdeler, lufttørket. (C 31,0%, N 3,5%, atomforhold: 20,6:2). Kondensatet inneholder ca. 0,7 mol andre komponent pr. mol diazoforbindelse.

Eksempel 35.

32,3 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsulfat (dialzo 2, sulfat, tabell 1) oppløses i 265 vektdeler 93%ig fosforsyre. 25,8 vektdeler 4,4'-bis-(metoksymetyl)-difenyleter (komponent B₁, nr. 41, tabell 1) settes dråpevis til oppløsningen og kondensasjonen utføres i løpet av 2 timer ved 40°C. 16 vektdeler paraformaldehyd innføres i blandingen, som danner en klar oppløsning i vann, og kondensasjonen fortsettes i 6 timer ved 40°C, hvorefter blandingen henses over natten. Blanding-en oppløses i vann uten noe residuum og oppløses i vann hvorpå tilsettes en mett, vanlig saltoppløsning. Den voluminøse felling som dannes holdes i væsken i 1 time ved 40°C og blir deretter frafiltrert væsken i så sterk grad som mulig, og innholdet på sugefilteret, det er en grønn pasta, blir derpå tørket over fosforpentoksyd, hvorpå produktet går over til en seig, grønn masse som lukter sterkt av formaldehyd. Utbytte: 175 vektdeler. (C 16,4%, N 1,9%, S 0,45%, P 13,7%, atomforhold: C : N : P = 30,2 : 3 : 9,7). Sammenlignet med ukondensert diazoforbindelse inneholder kondensatet ca. 17 C-atomer i overskudd.

133035

Eksempel 36

4,4 vektdeler difenylamin-4-diazoniumfosfat (diazo 1, fosfat, tabell 1) oppløses i 300 volumdeler 96,5 % fosforsyre. En kokende oppløsning av 4,0 vektdeler 9,10-bis-metoksyntyl-antracen (komponent B₁, nr. 43, tabell 1) i 30 volumdeler iseddik helles ut i oppløsningen, under kraftig røring. Kondensasjonen utføres i løpet av 1,5 time uten ytterligere oppvarming. Råkondensatet er oppløselig i vann uten noen rest. For isolering av kondensasjonsproduktet fortynnes blandingen med 150 volumdeler metanol og oppløsningen helles ut under røring i 2000 volumdeler isopropanol ved ca. 65°C. Fellingen frafiltreres, vaskes med isopropanol og tørkes. Utbytte: 5,4 vektdeler. Ifølge analyse har kondensatet et innhold på 24,4 karbonatomer i overskudd pr. molekyl diazoforbindelse i forhold til ukondensert diazoforbindelse, og dette tilsvarer ca. 1,5 mol av den andre komponent pr. mol diazoforbindelse. (C 52,9 %, N 5,1 %, P 11,3 %, atomforhold: 36,4 : 3 : 3).

Eksempelene nedenfor viser konstruktive bruk av de nye kondensasjonsprodukter på forskjellige bærerlag og i forbindelse med forskjellige reproduksjonsmetoder.

I tillegg til fordelene med forbedret oleofilitet hos eksponeringsproduktene og forbedret lysfølsomhet, hvilket fremgår av nedenstående eksempler, viser eksemplene andre fordeler ved de enkelte typer blandkondensater.

Eksempel 37

Elektrolytisk oppruet aluminiumfolie belegges ved påstrykning med en 2 vekt-%ig vandig oppløsning av kloridet av et kondensasjonsprodukt fremstilt ut fra diazoforbindelse 2 og komponent B₁, nr. 40, tabell 1. Etter billedvis eksponering med lys gjennom et negativ, fremkalles folien ved overstryking med 1,5 %ig vandig fosforsyre og svertes med fettholdig sverte. Man har en effektiv trykkplate.

Man oppnår også et godt resultat ved å belegge samme underlag med 2 %ig oppløsning av surt fosfat av kondensasjonsprodukt beskrevet i eksempel 2 i vann, med tilsetning av 4 % n-butanol. I dette tilfelle foretas fremkallingen med vann.

Likeledes fåes en god trykkplate på samme måte ved å påføre førstnevnte oppløsning til en mekanisk kornet aluminiumfolie som er forbehandlet på kjent måte med et alkalisilikat.

I stedet for å bruke kloridet av kondensasjonsproduktet

kan man også bruke tilsvarende sinkklorid-dobbeltsalt eller kadmiumklorid-dobbeltsalt. Fremkaller II er egnet for fremkalling.

Kondensasjonsproduktet opparbeides på følgende måte:

30,2 vektdler 3 -metoksy-difenylamin-4-diazoniumsulfat (dialo 2, sulfat, tabell 1) oppløses i 93,5 volumdeler 86%ig fosforsyre. 29,3 vektdeler finpulverisert 4,4-bis-acetoksymetyl-difenyleter (komponent B₁, nr. 40, tabell 1) tilsettes deretter under kraftig røring, blandingen røres i enda 1,5 time uten oppvarming og blir derpå kondensert i 3,5 time ved 40°C. Den klare kondensatblanding oppløses i 500 volumdeler vann (klar oppløsning) og kondensasjonsprodukt-kloridet felles ut ved 40°C ved dråpevis tilsetning av 220 volumdeler saltsyre (36% HCl fortynnet med samme volum vann). For rensing oppløses fellingen i varmt vann og kloridet omfelles ved tilsetning av saltsyre. Man tørker ved 30°C ved luftsirkulasjon i tørkekammer. Utbytte: 38,7 vektdeler. (C 65,7%, N 8,1%, Cl 8,6%, atomforhold: 28,5 : 3 : 1,26.

Eksempel 38

Man fremstiller en papir-trykkfolie i henhold til beskrivelsen i U.S.patent nr. 2.778.735, og belegger denne med følgende oppløsning ved pågnidning og tørking.

Beleggoopløsning: 2 vektdeler blandkondensat beskrevet i eksempel 25, oppløst i 97 vektdeler varmt vann. Oppløsningen omsettes med 0,53 vektdeler natriumsulfitt og røres i 1 time. Den noe uklare oppløsning brukes direkte for beleggning på underlaget.

Etter billedvis eksponering av reproduksjonsmaterialet og fremkalling med vann, har man et meget tilfredsstillende oleofilt bilde som opptar fettholdig svert godt. Billedområdene har bedre oleofile egenskaper enn områder fremstilt etter samme fremgangsmåte med vanlige diazoharpikser (difenylamin-4-diazoniumsulfat kondensert i 80%ig svovelsyre med formaldehyd og utfelt som sinkklorid-dobbeltsalt).

Eksempel 39

Man benytter en polyetylentereftalatfilm oppruet ved sandblåsing som belegges med følgende finfordelte beleggsammensetning, hvorefter man tørker:

133035

1,25 vektdeler poly-N-vinyl-N-metylacetamid (K verdi 91),

0,5 vektdeler Heliogen Blue B-pulver (CI 74.160),
0,1 vektdeler finfordelt siliciumdioksyd (Aerosil MOX 170),

0,375 vektdeler diazokondensat, beskrevet nedenfor,
17,0 vektdeler vann, og
1,6 vektdeler etanol.

Etter billedvis eksponering under et negativ, får man et blåfarget positivtonet bilde ved skylling med vann. Diazokondensatet fremstilles på følgende måte:

32,4 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsulfat (diazo 2, sulfat, tabell 1) oppløses i 320 volumdeler 85%ig fosforsyre. 16,6 vektdeler finpulverisert og siktet 1,3-dimetyl-4,6-dimetylol-benzen (komponent B₁, nr. 35, tabell 1) tilsettes under kraftig røring i løpet av 10 minutter, og man fortsetter røringen i 30 minutter ved romtemperatur. Deretter gjennomføres kondensasjonen under røring i 42 timer ved 40°C. Råkondensatet er oppløselig i vann uten noen rest.

For utskilling av kondensasjonsproduktet oppløses kondensasjonsblandingen i 1000 volumdeler vann, produktet utfelles ved tilsetning av 60 volumdeler 45%ig vandig hydrogenbromsyre og fellingen frafiltreres.

Man renser ved å oppløse produktet på nytt i 1000 volumdeler vann ved 50°C, og omfelling ved tilsetning av hydrogenbromsyre, vasking med 1%ig vandig hydrogenbromsyre og frafiltrering av produktet fulgt av luft-tørring. Utbytte: 42 vektdeler. (C 53,1%, N 7,8%, Br 18,6%, atomforhold: 23,8 : 3 : 1,25). Ca. 1,1 mol av den andre komponent foreligger pr. mol diazoforbindelse.

Eksempel 40

En aluminiumfolie oppruet med metallbørster og forbelagt med polyvinylfosforsyre i henhold til U.S. patent nr. 3.220.832 belegges med nedenstående beleggoppløsning og tørkes.

0,4 vektdeler kondensasjonsprodukt beskrevet nedenfor,
80,0 vektdeler etylenglykol-monometyleter, og
20,0 vektdeler butylacetat.

Fremkalling av materialet, billedvis eksponering under

et negativ for fremstilling av en positiv trykkplaté gjennomføres som i eksempel 45.

For fremstilling av kondensasjonsproduktet ble 12,9 vektdeler 4,4'-bis-metoksymetyl-difenyleter (komponent B₁, nr. 41, tabell 1) tilsatt, under kraftig røring, til en oppløsning av 3,23 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsulfat (diaz 2, sulfat, tabell 1) i 12 vektdeler 86%ig fosforsyre, og kondensasjonen ble gjennomført i 24 timer ved 40°C. Det klare råkondensat ble helt ut i 100 volumdeler 2-N saltsyre, og en viskøs, klebrig masse skilte seg ut. Etter avdekantering av den vandige moderlut ble massen knadd med nye 100 volumdeler 2-N saltsyre og den vandige fase avdekantert igjen.

Etter tørking under nedsatt trykk ble det noe klebrige kondensat brukt til belegning. (C 64,6%, N 3,4%, atomforhold 66,5:3).

Eksempel 4I

Aluminiumunderlag elektrolytisk oppruet og anodisert samt forbehandlet med polyvinylfosfonsyre ifølge U.S. patent nr. 3.220.832 belegges med en av de nedenstående beleggoppløsninger, som tørkes.

	(a)	(b)	(c)	(d)
	vekt- deler	vekt- deler	vekt- deler	vekt- deler
blandkondensat (se nedenfor)	1,1	1,1	1,1	1,1
diazokondensat ifølge U.S. patent nr. 3.406.159, eksempel 1, justert til 2,8 mol fosforsyre pr. diazogruppe	0,6	0,6	0,6	0,6
p-toluensulfonsyre . H ₂ O	0,2	0,2	0,2	0,2
harpiks 1	3,0	--	--	--
harpiks 2	--	3,0	--	--
harpiks 3	--	--	0,1	--
harpiks 4	--	--	0,1	--
harpiks 5	--	--	--	3,0
etylenglykol-monometyleter/ butylacetat 8 : 2 (volumdeler	100	100	100	100

Blandkondensatet fremstilles slik:

32,3 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsulfat (diaz 2, sulfat, tabell 1) oppløses i 170 vektdeler 85%ig

133035

fosforsyre, 25,8 vektdeler 4,4'-bis-metoksymetyl-difenyleter (komponent B₁, nr. 41, tabell 1), som tilsettes dråpevis, hvorefter kondensasjonen strekker seg over 5 timer ved 40°C. Etter fortynning med 250 volumdeler vann felles kloridet av kondensasjonsproduktet ut ved tilsetning av 220 volumdeler halvkonsentrert saltsyre. Kondensatkloridet oppløses på nytt i vann og mesitylensulfonatet av diazoforbindelsen fremstilles ved å tilsette natriumsalt av mesitylensulfonsyre, og er en utfelling tungt oppløselig i vann. Utbytte: 53 vektdeler (C 67,2%, N 6,3%, S 4,6%, atomforhold 37,3 : 3 : 0,96).

Kondensasjonsproduktet har en homolog polymer struktur. Et blandkondensat fremstilt på praktisk talt samme måte (kondensasjons- og opparbeidelses-betingelser beskrives nedenfor) overføres med 1-fenyl-3-metyl-5-pyrazolon til azofargestoffet som midlere molvekt er bestemt for. Dette fargestoff fraksjonerer ytterligere og de midlere mol-vekter for enkeltfraksjonene bestemmes.

Fremstilling av blandkondensatet:

3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsulfat	32,3 vektdeler
86% fosforsyre	170,0 vektdeler
4,4'-bis-metoksymetyl-difenyleter (98 -99%)	25,8 vektdeler
kondensasjonstid	4,5 time ved 40°C
utfelling som klorid	to ganger med salt-syre
endelig sluttprodukt-form	salt av mesitylen-sulfonsyre
utbytte	55,0 vektdeler
(C 67,2%, N 6,4%, S 4,5%, P 0,2%, Cl 0,23%, OCH ₃ 4,9%, atomforhold C : N : S : OCH ₃ = 36,7 : 3 : 0,95 : 1,04).	

Fargestoffet fås i et utbytte på 9,23 vektdeler fra 10 vektdeler av produktet i etylenglykol-monometyleter, ved tilsetning av NH₃ og fenylmetylpyrazolon.

Fargestoffets midlere molvekt bestemmes ved osmonetriske målinger av damptrykket i kloroformoppløsning og er lik 3.180.

For fraksjoneringsformål påføres kloroformoppløsninger av fargestoffet på aluminiumfolier og tørkes. Disse tynne fargestoffsjikt blir derpå ekstrahert med blandinger av oppløsningsmiddel (kloroform) og non-solvent (metanol), idet man

starter ekstraksjonen med blandinger som har liten oppløsningskraft og fortsetter med blandinger med økende oppløsningskraft. Detaljer vedrørende denne fremgangsmåte og de målte midlere molvekter for enkeltfraksjonene følger i nedenstående tabell.

Fraksjon nr.	Kloroform (ml)	Metanol (ml)	Fraksjons-vekt (mg)	N %	Midlere molvekt
1	-	150,0	3,2	-	-
2	60,0	90,0	13,9	-	-
3	67,5	82,5	65,8	11,8	1,115
4	75,0	75,0	89,6	11,8	1,451
5	82,5	67,5	91,2	11,5	1,828
6	90,0	60,0	152,6	11,3	2,530
7	97,5	52,5	247,3	10,8	4,012
8	105,0	45,0	429,4	10,6	6,165
9	112,5	37,5	156,6	10,3	6,674

Følgende harpikser benyttes:

Harpiks 1: Epoksyharpikser basert på bis-fenol-A-epiklorhydrin, sm.p. 64 - 76°C, midlere molvekt 900.

Harpiks 2: Polyvinylbutyral, inneholdende 69-71% polyvinylbutyral, 1% polyvinylacetat og 24-27% polyvinylalkoholenheter, en viskositet for en 6%ig oppløsning ved 20°C på 4-6 cp.

(DIN 53015)

Harpiks 3: Uplastisert ureaharpiks med omtrentlig syretall lik 2 (Resamin 106 F).

Harpiks 4: Ricinen-modifisert alkydharpiks (ftalsyreanhydrid 38%, oljeinnhold 30%, syretall under 10, viskositet 40% i xylen lik 550 - 700 cp. ("Alftalat 814 B").

Harpiks 5: Polyvinylacetat med midlere molvekt 100.000.

Platene eksponeres billedvis i 2 minutter under et negativ med en xenon-impulslampe på 5 kw i avstand på 1 meter, og overføres til trykkplater ved å gni dem over med en fremkaller med nedenstående sammensetning, på denne måte gir trykkplatene lang levetid, særlig i tilfellene (a), (b) og (d).

Den anvendte fremkaller er en blanding av:

50,0 vektdeler vann,
 15,0 vektdeler isopropanol,
 20,0 vektdeler n-propanol,
 12,5 vektdeler n-propylacetat,
 1,5 vektdeler polyakrylsyre, og
 1,5 vektdeler eddiksyre.

Man kan også forsterke trykkplatene på kjent måte ved lakking og på denne måte øke levetiden ytterligere.

Egnede trykksjikt kan også fås ved å utelate diazokondensatet i beleggoppløsningene (a) til (d) i henhold til U.S. patent nr. 3.406.159, eksempel 1, og erstatte toluensulfonsyren med omkring 0,5 til 2 mol fosforsyre pr. mol diazogrupper.

I stedet for det anvendte blandkondensat kan man også bruke blandede kondensater av samme komponenter men med annet strukturforhold, f.eks. nedenstående:

	(1)	(2)
3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsulfat (diazosulfat, (tabell 1)	100 vektdeler	64,6 vektdeler
85% fosforsyre	527 vektdeler	340 vektdeler
4,4'-bis-metoksymetyl-difenyleter (komponent B ₁ , nr. 41, tabell 1)	60 vektdeler	77,4 vektdeler
kondensasjonstid	6 timer ved 40°C henstand over natten	4,5 time ved 40°C
utfelt to ganger som klorid og sluttprodukt opparbeidet som salt av utbytte	mesitylensulfonsyre 140,0 vektdeler	mesitylensulfonsyre 126,0 vektdeler
Analyse:	C: 66,5% N: 6,8% S: 5,2% OCH ₃ : -	C: 69,2% N: 4,9% S: 4,0% OCH ₃ : 4,9%
atomforhold	34,2:3:1	49,5:3:1,07:1,35

Midlere molvekt for azofargestoffet av (2) med metyl-

fenylpyrazolon, bestemt som tidligere beskrevet, er lik 2,390.

Eksempel 42

Et aluminiumunderlag forbelagt ifølge U.S.patent nr. 3.220.832 med polyvinylfosfonsyre og oppruet med metallbørster, belegges med følgende beleggopløsning:

0,4 vektdeler av en av nedenstående blandkondensater,
0,0605 vektdeler p-toluensulfonsyre,
0,080 vektdeler 4-metoksy-4'-dimetylamino-azobenzen, og
100 volumdeler av en blanding av etylenglykol-mono-metyleter og butylacetat i et volumforhold 8:2.

Ved billedvis eksponering gjennom et negativ får man et tydelig synlig positivt kontrastbilde. Fremkalling til trykkplate kan gjennomføres med fremkaller I (eksempler 36-43).

Blandkondensatene fremstilles analogt med eksempel 57 som følger:

	(a)	(b)
86% fosforsyre	120 vektdeler	170 vektdeler
4-metoksy-difenylamin-4'-diazoniumsulfat, (diazo 3, tabell 1)	32,3 vektdeler	32,3 vektdeler
4,4'-bis-metoksymetyl-difenyloksyd (komponent B ₁ , nr. 41, tabell 1)	12,9 vektdeler	25,8 vektdeler
kondensasjonstid (40°C)	20 timer	3,5 timer

Kondensasjonsblandningene danner en klar oppløsning i varmt vann. Kondensasjonsproduktene felles ut som klorider med saltsyre.

	(a)	(b)
utbytte	22,1 vektdeler	44,5 vektdeler
atomforhold C:N i kondensasjonsprodukt	29,5 : 3	34,2 : 3
analyseverdier	C: 64,2%	65,6%
	N: 7,6%	6,7%

Ifølge analyse kan man anta at blandkondensatene i tilfellet (a) inneholder ca. 1,2, og i tilfellet (b) ca. 1,5 mol av den andre komponent pr. mol diazoforbindelse.

Eksempler 43-48

Eksempelene 43-48 viser brukbarheten av en rekke andre blandkondensater som bestanddeler i lysfølsomme reproduksjons-

133035

sjikt i reproduksjonsmaterialer som brukes for fotomekanisk fremstilling av offset-trykkplater. De anvendte underlag er aluminiumfolie oppruet med metallbørster og forbehandlet ifølge U.S. patent nr. 3.220.832 med polyvinylfosfonsyre.

Beleggoppløsningene samt detaljer vedrørende blandkondensatene er oppført i tabell 4 nedenfor.

Også i eksempel 44 har reproduksjonssjiktet som inneholder dette blandkondensat, høyere lysfølsomhet enn reproduksjonssjikt med samme tykkelse, men bare inneholdende tilsvarende formaldehydkondensat av diazoforbindelsen eller en blanding av dette formaldehydkondensat med en tilsvarende mengde formaldehydkondensat av 4-metyl-difenylamin.

I forbindelse med eksempel 46 skal det fremheves at reproduksjonssjiktet har meget god lysfølsomhet og også meget god lagringsbestandighet. Man kan således kopiere og fremkalle den sensitiverte trykkplate etter lagring i 8 timer ved 100°C uten at de billedløse områder har tendens til utflyting.

Vedrørende eksempel 48 skal det nevnes at det kan lages en trykkplate selv etter meget kort lyseksponering. Det er således tilstrekkelig å eksponere kopien i 10 - 20 sekunder med en 5 kw xenon-impulslampe i en avstand på 1 meter. Trykkplaten kan forsterkes med de vanlige lakker.

Tabell 4

Eksem- pel	Blandkondensat (BK)				Beleggoppløsning		Frem- kaller
	Diazoform- bindelse A(D) _n	Komponent B eller B ₁	Aktiv CO-for- bindelse	Utfelt som	Forhold A(D) _n til B eller B ₁ i BK (ca.)	% BK Andre additiver Oppløsnings- mid- del (blan- dinger, vol.deler	
43	diazo 10, 1 indre salt	-	CH ₂ O	indre salt	1 : 0,35	0,1 -- DMF:H ₂ O 92 : 8	H ₂ O
44	diazo 2, 5 H ₂ PO ₄	-	CH ₂ O	H ₂ PO ₄ ·H ₃ PO ₄	1 : 0,75	0,1 0,3 ml 0,1 M H ₃ PO ₄ pr. 100 ml oppl. EGMME/BA/ H ₂ O 54 : 36 : 10	H ₂ O
45	diazo 1, 19 Cl ⁻	-	CH ₂ O	CH ₃ SO ₃ ⁻	1 : 1,40	0,4 -- EGMME/BA/ H ₂ O 54:36:10	0,5 % trinatrium- fosfat i H ₂ O
46	diazo 2, - HSO ₄	-	47 -	naftyl- (2)-SO ₃ ⁻	1 : 0,85	0,5 -- EGMME/BA 80 : 20	II (eks. 36 - 43)
47	diazo 5, - HSO ₄	-	41 -	Cl ⁻	1 : 1,1	1,0 1,5 mol H ₃ PO ₄ pr. mol dia- zogruppe EGMME/BA 80: 20	II (eks. 36 - 43)
48	diazo 11, - ZnCl ₂ Cl ⁻ · $\frac{2}{2}$	-	41 -	naftyl- (2)-SO ₃ ⁻	1 : 1,75	0,5 -- EGMME	II (eks. 36 - 43)

DMF = dimetylformamid, EGMME = etylenglykol-monometyleter, BA = butylacetat

133035

Fremstilling av diazokondensater
er beskrevet i det følgende.

Eksempel 43

6,1 vektdeler 3,5-dimetylanilin (komponent B, nr. 1, tabell 1) oppløses i 50 vektdeler 80 % svovelsyre ved oppvarmning til 70°C. Oppløsningen avkjøles til romtemperatur og etter tilsetning av 13,8 vektdeler diazoforbindelse avkjøles den ytterligere til 0°C. 3 vektdeler paraformaldehyd oppløst i 15 vektdeler 80 %ig svovelsyre settes til krystalloppslemningen og man får et klart råkondensat. Etter røring i 5 timer ved romtemperatur og henstand over natt innføres råkondensatet i 1000 volumdeler vann, fellingen frafiltreres og vaskes grundig med vann og tørkes. Utbytte: 11 vektdeler. (C 50,9 %, N 12,5 %, ND 7,4 %, S 10,1 %, atomforhold: 16,1 : 3,38 : 2 : 1,2). Analysen angir et innhold av ca. 0,35 mol av den andre komponent pr. mol diazoforbindelse.

Eksempel 44

Fremstilling av blandkondensat som i eksempel 2.

Eksempel 45

Fremstilling av blandkondensat gjennomføres som i eksempel 12.

Eksempel 46

Man gjentar med samme fremgangsmåte som i eksempel 57 en reaksjon hvor følgende forbindelser benyttes: 16,2 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsulfat (diazo 2, sulfat, tabell 1), 36 volumdeler 86 %ig fosforsyre, 6,86 vektdeler 4,4'-bis-metoksy-metyl-difenyldisulfid (komponent B₁, nr. 47, tabell 1). Kondensasjonen gjennomføres i 1,5 time ved romtemperatur og 20 timer ved 40°C.

Råkondensatet oppløses i vann og kondensasjonsproduktet utfelles fra oppløsningen ved tilsetning av saltsyre. Den viskøse felling oppløses på nytt i vann og felles ut igjen ved tilsetning av saltsyre. Fellingen oppløses igjen i vann og fra denne oppløsning utfelles det tilsvarende sulfonat av kondensasjonsproduktet med natriumsaltet av naftalen-2-sulfonsyre. Etter tørking ved 40°C er utbyttet 12,9 vektdeler. (C 64,7 %, N 6,4 %, S 9,1 %, atomforhold: 35,4 : 3 : 1,86).

Omkring 0,86 mol av den andre komponent foreligger pr. mol diazoforbindelse.

Like gode resultater får man ved å følge samme

fremstillingsmetode som i eksempel 65, med et kondensasjonsprodukt fremstilt fra samme komponenter men i andre mengder.

I dette tilfelle gjennomføres kondensasjonen slik:
16,2 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazonium-sulfat (diazosulfat, tabell 1), 50 volumdeler 86 % fosforsyre og 13,7 vektdeler 4,4'-bis-metoksy-metyl-difenylsulfid (komponent B₁, nr. 47, tabell 1) kondenseres i 4 timer ved 40°C. Råkondensatet oppløses i vann, klares med aktivkull for å unngå en svak uklarhet, og produktet utfellesses med vanlig salt-oppløsning, opparbeides og vaskes med vanlig saltoppløsning. Kloridet oppløses igjen i vann og kondensatet felles ut som et salt av mesitylensulfonsyre. Utbytte: 24,8 vektdeler. (C 65,9 %, N 6,5 %, S 10,2 %, atomforhold: 35,4 : 3 : 2,05).

Kondensatet inneholder ca. 1 mol av den andre komponent pr. mol diazoforbindelse.

Eksempel 47

8,3 vektdeler diazoforbindelse 5 (sulfat, noe fuktig, N 6,2 %) oppløses i 60 volumdeler 93 % fosforsyre og 5,2 vektdeler 4,4'-bis-metoksymetyl-difenyleter (komponent B₁, nr. 41, tabell 1) som tilsettes dråpevis i løpet av 12 minutter. Blandingen røres i 1 time uten ytterligere oppvarming og i to timer ved 40°C.

Det klare, vannoppløselige råkondensat oppløses i vann, kondensasjonsproduktet utfellesses ved tilsetning av vandig saltsyre og man feller igjen med saltsyre etter ny oppløsning i rent vann. Etter tørking har man 10 vektdeler klorid av kondensasjonsproduktet. (C 62,3 %, N 4,3 %, atomforhold 33,8 : 2).

Dette betyr at ca. 1,1 mol av den andre komponent foreligger pr. mol diazoforbindelse.

Eksempel 48

0,94 vektdeler diazoforbindelse nr. 11 (sinkklorid-dobbeltsalt, N 8,9 %) oppløses i 10 volumdeler 92 % fosforsyre og man fører tørr luft gjennom blandingen inntil det ikke lenger avgår noe saltsyre, d.v.s. inntil blandingen i det vesentlige er fri for klorid-ioner.

0,52 vektdeler 4,4'-bis-metoksymetyl-difenyleter (komponent B₁, nr. 41, tabell 1) innføres i blandingen og kondensasjonen gjennomføres i 15 timer ved romtemperatur. Kondensasjonsblandingen oppløses i 100 volumdeler vann, klares med aktivkull og sulfonatet av diazoforbindelsen utfellesses med 0,92 vektdeler natrium-

133035

salt av naftalen-2-sulfonsyre i 100 volumdeler vann. Utbytte etter tørking: 0,9 vektdele (C 64,4 %, N 3,8 %, S 4,8 %, atomforhold: 59,3 : 3 : 1,66).

Analyse viser at ca. 0,66 mol natriumsalt av sulfonsyre er innført ved fellingen. I betraktning av dette, gir analyse-resultatet et kondensasjonsforhold mellom diazoforbindelse og sekundær komponent, andre komponent, på ca. 1 : 1,75.

Eksempler 49-54 viser anvendelse av enkelte bland-kondensater for fremstilling av planografiske trykkplater på aluminiumunderlag som bare er oppruet med metallbørster og ikke forbehandlet på annen måte. Videre opplysningen fremgår av tabell 5, og beskrivelsen av fremstillingen av diazo-blandkondensater følger etter tabellen.

Det skal bemerkes at ifølge eksemplene 49 og 54 får man positive trykkplater fra positive originaler. Men fremkaller-resistensen er ikke særlig høy, spesielt i eksempel 50. De andre eksemplene (51 til 54) gir igjen negative reproduksjonsmaterialer, d.v.s. man får positive trykkplater ved eksponering under en negativ original. Mens trykkplater fremstilt ifølge eksempel 51 bare har middels syrerestens, er trykkplater fremstilt ifølge eksemplene 52 til 54 meget motstandsdyktige mot vandig fosforsyre, selv når kondensatene anvendes i form av metallhalogenid-dobbeltsalter. Dette fremgår klart av det faktum at fortynnet, vandig fosforsyre tjener som fremkaller.

De to betyngende betydninger av dette er at man kan bruke diazo-blandkondensater som fremkaller.

De to betyngende betydninger av dette er at man kan bruke diazo-blandkondensater som fremkaller.

De to betyngende betydninger av dette er at man kan bruke diazo-blandkondensater som fremkaller.

De to betyngende betydninger av dette er at man kan bruke diazo-blandkondensater som fremkaller.

De to betyngende betydninger av dette er at man kan bruke diazo-blandkondensater som fremkaller.

De to betyngende betydninger av dette er at man kan bruke diazo-blandkondensater som fremkaller.

De to betyngende betydninger av dette er at man kan bruke diazo-blandkondensater som fremkaller.

De to betyngende betydninger av dette er at man kan bruke diazo-blandkondensater som fremkaller.

De to betyngende betydninger av dette er at man kan bruke diazo-blandkondensater som fremkaller.

De to betyngende betydninger av dette er at man kan bruke diazo-blandkondensater som fremkaller.

De to betyngende betydninger av dette er at man kan bruke diazo-blandkondensater som fremkaller.

De to betyngende betydninger av dette er at man kan bruke diazo-blandkondensater som fremkaller.

De to betyngende betydninger av dette er at man kan bruke diazo-blandkondensater som fremkaller.

Tabell 5

Eksem- pel	Blandkondensat			Belegoppløsning		Fremkaller
	Diazoform- bindelse A(D) _n	Kompo- nent B	Aktiv CO-for- bindelse	Utfelt som	Forhold A(D) _n til B i BK (ca.)	
49	diazo 1, Cl ⁻	8	CH ₂ O	Cl ⁻	1 : 7	0,95 % Na ₂ SiO ₃ (vannfri) + 0,6 % Na ₃ PO ₄ + 0,15 % NaH ₂ PO ₄ i vann
50	diazo 3, Cl ⁻	9	CH ₂ O	Cl ⁻	1 : 2,1	15 sek. med 0,5 % Na ₂ HPO ₄ i vann, der- etter behandling med emulsjonslakk iflg. U.S. pat.ans. 8522
51	diazo 2, H ₂ PO ₄ ⁻	5	CH ₂ O	H ₂ PO ₄ ⁻ · H ₃ PO ₄	1 : 0,75	H ₂ O
52	diazo 2, HSO ₄ ⁻	20	CH ₂ O	Cl ⁻ · $\frac{\text{ZnCl}_2}{2}$	1 : 0,5	2 % H ₃ PO ₄
53	diazo 3, Cl ⁻	21	CH ₂ O	HSO ₄ ⁻	1 : 0,2	2 % H ₃ PO ₄
54	diazo 1, HSO ₄ ⁻	22	CH ₂ O	Cl ⁻ · $\frac{\text{ZnCl}_2}{2}$	1 : 0,3	2 % H ₃ PO ₄

EGMME = etylenglykol-monometyleter

DMF = dimetylformamid

133035

Blandkondensatene fremstilles slik:

Eksempel 49

Man fremstiller en oppløsning fra 25,2 vektdeler difenylamin-4-diazonium-klorid (diaz 1, klorid, tabell 1) (92,5 %), 18,8 vektdeler fenol (komponent B, nr. 8, tabell 1) og 40 volumdeler eddiksyre. Oppløsningen helles ut under røring ved romtemperatur i en blanding av 200 volumdeler 36,5 %ig vandig saltsyre, 29,6 vektdeler 30,4 %ig vandig formaldehydoppløsning, og 40 volumdeler is-eddik. Etter ca. 1 minutt felles reaksjonsproduktet ut som en viskøs masse. Man fortsetter røringen i 10 minutter, den vandige oppløsning helles av og kondensatet knas fem ganger med 200 volumdeler vann hver gang. For rensing oppløses reaksjonsproduktet i 360 volumdeler etylenglykol-monometyleter og man utfeller ved å helle oppløsningen ut i 4000 volumdeler vann tilsatt 40 volumdeler 36,5 %ig vandig saltsyre. Fellingen vaskes grundig med vann og tørkes, til slutt under nedsatt trykk over fosforpentoksyd. Man får en mørkegul harpiks i en mengde på 22 vektdeler som ifølge analyse har et nitrogeninnhold på 2,2 %. Forholdet som kan beregnes av dette er ca. 7 fenolenheter pr. diazogruppe.

Eksempel 50

13,6 vektdeler 4-metoksy-difenylamin-4'-diazoniumklorid (diaz 3, klorid, tabell 1) oppløses sammen med 7,5 vektdeler 4-t.-butylfenol (komponent B, nr. 9, tabell 1) i en blanding av 49,1 vektdeler metansulfonsyre (98 %ig) og 49,1 vektdel iseddik, og oppløsningen avkjøles til + 10°C. Ved denne temperatur tilsettes en oppløsning av 3 vektdeler paraformaldehyd i 20 volumdeler 98 %ig metansulfonsyre dråpevis under røring i løpet av 10 minutter. Man fortsetter røringen i 20 minutter ved denne temperatur, blandingen oppvarmes til romtemperatur, røres i ennå 1 time og oppvarmes til slutt 10 minutter ved 40°C. Blandingen røres ut i 1000 volumdeler vann. Man renser ved å oppløse fellingen i 200 volumdeler etanol og feller ut ved 70°C ved utrøring i en blanding av 50 volumdeler 36,5 %ig, vandig saltsyre, og 1000 volumdeler vann. Man renser på nytt på samme måte.

Man får en mørkegul harpiks i et utbytte på 10,3 vektdeler. Analysen viser et kondensasjonsforhold mellom diazoforbindingse og fenol på ca. 1 : 2,1. (C 67,6 %, N 6,3 %, atomforhold C : N = 37,6 : 3).

Eksempel 51

Man fremstiller et blandkondensat som i eksempel 2.

Eksempel 52

3,03 vektdeler 3-metyl-fenoksymetyl-fosfonsyre (komponent B, nr. 20, tabell 1) og 9 vektdeler difenylamin-4-diazoniumsulfat (97,6 %) (diazon 1, sulfat, tabell 1) oppløses i 36 volumdeler 90 % metansulfonsyre. En oppløsning av 1,4 vektdeler paraformaldehyd i 14 volumdeler 90 %ig metansulfonsyre settes derpå langsomt til under avkjøling, og blandingen oppvarmes til slutt i 3 timer ved 40°C.

Råkondensatet fortynnes så med vann til 1000 volumdeler, og kondensasjonsproduktet utfelles fra oppløsningen med sinkklorid. Utbytte: 11,6 vektdeler. (C 47,4 %, N 9,4 %, P 3,3 %, atomforhold: 17,7 : 3 : 0,48).

Blandkondensatet inneholder ca. 0,5 mol av den andre komponent pr. mol diazoforbindelse.

Eksempel 53

8,2 vektdeler 96,2 %ig 4-metoksy-difenylamin-4'-diazoniumklorid (diazon 3, klorid, tabell 1) oppløses i 40 volumdeler 80 %ig svovelsyre. Til denne oppløsning setter man under røring en oppløsning av 3,3 vektdeler 4-klor-fenoksymetyl-fosfonsyre (komponent B, nr. 21, tabell 1) i 10 volumdeler N-metyl-pyrrolidon, som er tilsatt 1,4 vektdeler paraformaldehyd i suspendert form.

Etter kondensasjon i 1 time ved 40°C røres blandingen ut i 1000 volumdeler isopropanol, fellingen frafiltreres, vaskes og tørkes.

Utbytte: 6,4 vektdeler (C 46,1 %, N 10,8 %, P 1,18 %, atomforhold: 15,8 : 3 : 0,16).

Kondensasjonsproduktet inneholder ca. 0,2 mol av den andre komponent pr. mol diazoforbindelse.

Eksempel 54

Fremgangsmåten er som i eksempel 71, men med følgende utgangsstoffer:

15,0 volumdeler 90 % metansulfonsyre,
3,0 vektdeler diazon 1, sulfat (97,6 %),
0,6 vektdeler 4-tert.-butyl-fenoksymetylfosfonsyre
(komponent B, nr. 22, tabell 1), og
0,38 vektdeler paraformaldehyd i 5 volumdeler metan-
sulfonsyre.

133035

Man gjennomfører kondensasjonen i 3 timer ved 40°C og produktet utfelles som sinkklorid-dobbeltsalt.

Utbytte: 3,8 vektdeler (C 44,8 %, N 9,3 %, P 1,9 %, atomforhold: 16,9 : 3 : 0,28).

Kondensatet inneholder ca. 0,3 mol av den andre komponent pr. mol diazoforbindelse.

Eksempler 55-57

Disse eksempler viser at ikke bare blandkondensater i form av diazoniumsalter men prinsippielt også azider og diazoamino-forbindelser som kan fremstilles fra disse ved omsetning med natriumazid eller med sekundære aminer, kan brukes som lysfølsomme komponenter i et reproduksjonssjikt, og i spesielle tilfeller i reproduksjonssjikt som er egnet for fremstilling av tonede bilder. (Enfargebilder).

Tabell 6 inneholder de viktigste data fra disse eksempler.

I alle tilfeller ble beleggssammensetningene slyngebelagt på de anvendte underlag og belegget deretter tørket. Etter billedvis eksponering ble de ikke belyste områder fjernet med vann og etter tørking ble de herdede belyste billedområder farget med en vandig krystallfiolett-oppløsning.

Tabell 6

Eksem- pel	Blandkondensat (BK)	Underlag	Belegoppløsning	Frem-kaller
diazoforbindelse $A(D)_n$	Komponent B eller B_1	Aktiv CO-forbinde se	Utfelt som B_1 eller B_1 (ca.)	Forhold $A(D)_n$ til B eller B_1 (ca.)
% BK Ytterligere additiver	Oppløsningsmiddel (blandinger vol.deler)			
55 diazo l, $H\text{SO}_4^-$	- 13 -	CH_2O	indre salt	1 : 1 elektrolytisk opprøet Al
0,6 vekt. deler NaNO ₂ /H ₂ O	72:18:10			
56 diazo l, $H\text{SO}_4^-$	- 23 -	CH_2O	indre salt	1 : 1,1 elektrolytisk opprøet Al
0,1 vekt. NaNO ₂ /0,6 vekt. BK (gir BK-azidet + 2 vektd.	EGME/BKBA/H ₂ O	72:18:10		
beleggopp-løsning under	vann			
57 diazo 2, $H\text{SO}_4^-$	- 41 -	Cl^-	1 : 1,1 elektrolytisk opprøet Al	
++) 1 vekt del av blandkondensatet oppløses i 10 volumdeler vann og 0,39 vektdeler morfolin tilsettes. Den kolloidale felling frasuges, vaskes kort med vann og innføres i 100 volum-deler dimetylformamid hvor man har oppløst 2 vektdeler polyvinylmetylaceta mid (K-verdi 91)				

133035

I tabell 6 betyr:

EGMME = etylenglykol-monometyleter

BA = butylacetat.

Blandkondensatene fremstilles som følger:

Eksempel 55

5,68 vektdeler 2-naftol-6-sulfonsyre (natriumsalt, 87 %, komponent B, nr. 13) oppløses i 80 volumdeler metansulfonsyre (90 %) under oppvarmning. Oppløsningen avkjøles til 20°C hvorpå man først tilsetter 6,17 vektdeler difenylamin-4-diazoniumsulfat (diazol, sulfat) og deretter 1,2 vektdeler paraformaldehyd under røring. Etter at kondensasjonsblandingen er rørt i 24 timer ved 20°C, helles den ut i 1000 volumdeler vann. Blandkondensatet utskilles i form av et indre salt som er dårlig vannoppløselig. Det frafiltreres, vaskes ved å suspenderes flere ganger i vann og tørkes. Utbytte: 7,1 vektdeler. Produktet inneholder diazoforbindelsen og sulfonsyren i et molforhold på ca. 1 : 1. Det tungt vannoppløselige blandkondensat (indre salt) kan overføres til et fullstendig vannoppløselig azid ved behandling med natriumazid, hvilket viser at kondensatet er et ekte blandkondensat. (C 58,2 %, N 8,5 %, S 6,9 %, atomforhold: 24 : 3 : 1,06).

Eksempel 56

5,58 vektdeler 2-metoksy-naftalen-6-sulfonsyre (93,3 %, komponent B, nr. 23, tabell 1) oppløses i 80 volumdeler metansulfonsyre (90 %) oppvarmet til 60°C. Etter avkjøling oppløses 6,17 vektdeler difenylamin-4-diazoniumsulfat (diazol, sulfat, tabell 1) i oppløsningen under røring, og man innfører 1,2 vektdeler paraformaldehyd under røring. Etter å ha kondensert blandingen i 20 timer ved romtemperatur helles den ut i 1000 volumdeler vann oppvarmet til 40°C, og holdes på denne temperatur i 1,5 time. Kondensasjonsproduktet frasuges, vaskes ved suspensjon i vann og tørkes. Utbytte: 8,2 vektdeler. Ifølge analyse inneholder produktet i form av indre salt, diazoforbindelse og sulfonsyre i et forhold på ca. 1 : 1,1 (N 7,8 %, S 6,2 %, atomforhold: 3 : 1,04). Ved behandling med vandig natriumazidoppløsning kan det praktisk talt vannoppløselige kondensasjonsprodukt overføres til en azidforbindelse som er oppløselig i vann. Dette viser at det er et ekte blandkondensat.

For fremstilling av beleggoppløsninger anvendt i eksemplene 74 og 75 blir diazo-oppløsningene oppløst i vann, omsatt

med den mengde natriumazid som er angitt i tabell 6, og reaksjonsblanding tilsettes til en oppløsning av den polymere i de andre oppløsningsmidler.

Eksempel 57

Diazo-blandkondensatet fremstilles som angitt i eksempel 44, men med bruk av komponent 41 istedenfor komponent 40.

Eksempel 58

En sandblåst polyesterfilm ble slyngebelagt med en vandig oppløsning som inneholder 0,55% blandkondensat beskrevet nedenfor og 5,5% polyvinylmetyl-acetamid (K-verdi 91). Etter billedvis eksponering fjernes de ubelyste områder med vann, og etter tørking blir de herdede billedområder farget ved hjelp av en vandig krystallfiolett oppløsning.

Blandkondensatet ble fremstilt slik:

6,5 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumfosfat (diazo 2, fosfat) oppløses i 50 volumdeler 86% fosforsyre, deretter innføres 8,9 vektdeler hekso-metoksymetylmelamin (komponent B₁, nr. 28, tabell 1) under kraftig røring, og blandingen kondenseres i 20 timer ved romtemperatur.

Kondensasjonsproduktet skilles ut fra råkondensatet som dihydrogenfosfat inneholdende 1 mol fosforsyre ved utfelling med isopropanol. Utbytte: 9,1 vektdeler. (C 32,9%, N 11,6%, P 14,9%). Ifølge analyse inneholder produktet grunnstoffene C og N i et forhold på ca. 10 : 3.

Eksempel 59

Et vannresistent papirunderlag med et matt, hydrofilt overflatesjikt av barytt, kaolin og finfordelt siliciumoksyd i herdet polyvinylalkohol belegges ved overstrykning med følgende oppløsning, fulgt av tørking:

2,0 vektdeler blandkondensat beskrevet nedenfor,
0,52 volumdeler 10 N saltsyre,
10,0 volumdeler vann,
50,0 volumdeler etylenglykol-monometyleter, og
50,0 volumdeler dimetylformamid.

Etter billedvis eksponering under et negativ, fremkalles materialet med en vandig oppløsning som inneholder 2,2% Na₂HPO₄ · 12 H₂O og 2,7% ammoniumklorid. Man får en trykkplate med god sverte-mottagelighet.

133035

Blandkondensatet som brukes fremstilles på følgende måte:

3,0 vektdeler 3-metoksy-difenylamin (komponent B, nr. 4, tabell 1) og 3,1 vektdeler 4-klor-difenylamin (komponent B, nr. 3, tabell 1) oppløses hurtig i 150 vektdeler 80 %ig svovelsyre oppvarmet til 80°C. Så snart alle komponenter er oppløst, kjøles blandingen hurtig til +30°C og man oppløser 14,7 vektdeler difenylamin-4-diazoniumsulfat (diazo 1, sulfat, tabell 1) ved denne temperatur. Deretter tilsettes langsomt dråpevis en oppløsning av 2,4 vektdeler paraformaldehyd i 25 volumdeler 80 %ig svovelsyre, ved romtemperatur, idet man unngår at temperaturen går over 25°C ved avkjøling. Etter kondensering i 1 time ved 40°C har man et vannoppløselig råkondensat. Det fortynnes med 50 volumdeler metanol, utfelles ved å tilsette 2000 volumdeler isopropanol, fellingen frasuges, vaskes to ganger ved suspendering i 500 volumdeler isopropanol og tørkes til slutt under nedsatt trykk ved 40°C. Utbytte: 17,5 vektdeler. Ifølge analyse inneholder blandkondensatet (sulfat) ca. 0,26 mol 3-metoksy-difenylamin og ca. 0,08 mol 4-klor-difenylamin pr. mol diazoforbindelse. (C 50 %, N 11 %, Cl 0,7 %, OCH₃ 1,9 %, S 9,5 %, atomforhold: 68 : 12,8 : 0,32 : 1 : 4,84).

Eksempel 60

Man gjentar fremgangsmåten fra eksempel 51 men benytter imidlertid en oppløsning med følgende sammensetning:

- 1,0 vektdeler blandkondensat beskrevet nedenfor,
- 4,0 vektdeler polyvinylpyrrolidon (K-verdi 90),
- 0,1 vektdel krystallfiolett (C.I. 42555),
- 88,0 vektdeler vann, og
- 12,0 vektdeler etanol.

Ved behandling som beskrevet i eksempel 51, får man en positiv trykkplate fra en positiv original ved en omvendingsprosess.

Når reproduksjonsmaterialet eksponeres under en negativ original og deretter fremkalles ved skylling med vann, får man en positiv blåtonet kopi.

Blandkondensatet fremstilles slik:

3,42 vektdeler 2-dimetylamino-naftalen (komponent B, nr. 7, tabell 1) og 6,17 vektdeler 95 %ig difenylamin-4-diazoniumsulfat (diazo 1, sulfat, tabell 1) oppløses i 40 volumdeler 90 % metansulfonsyre. Ved romtemperatur tilsettes 1,2 vektdeler paraformaldehyd langsomt under røring. Etter kondensering i 50 timer ved romtemperatur fortynnes blandingen med 300 volumdeler vann og

kondensatet utfelles ved 80°C ved tilsetning av 50 volumdeler 50 %ig vandig sinkkloridoppløsning. Etter avkjøling til 20°C frafiltreres kondensatet, oppløses i 300 volumdeler vann ved 50°C, omfelles ved tilsetning av 30 volumdeler ovenstående sinkkloridoppløsning, avsuges og tørkes. Utbytte: 9,4 vektdeler. Ifølge analyse inneholder blandkondensatet ca. 0,6 mol amin pr. mol diazoforbindelse. (N 9,2 %, ND 5,1 %, atomforhold: 3,61 : 2).

Eksempel 61

Papirunderlaget anvendt i eksempel 47 belegges ved utstryking med følgende beleggoppløsning:

0,5 vektdeler blandkondensat beskrevet nedenfor,
50,0 volumdeler etylenglykol-monometyleter, og
50,0 volumdeler vann.

Etter tørking belyses reproduksjonssjiktet billedvis under negativ original og overstrykes med vann. Man får en meget svertemottagelig positiv trykkplate.

Blandkondensatet fremstilles slik:

13,8 vektdeler 4-hydroksy-benzosyre (komponent B, nr. 12, tabell 1) oppløses ved 40°C i en blanding som består av 100 volumdeler 90 %ig svovelsyre og 40 volumdeler 96 %ig svovelsyre. Oppløsningen avkjøles hurtig til romtemperatur, derpå innføres 30 vektdeler 97,6 %ig difenylamin-4-diazoniumsulfat (diazol, sulfat, tabell 1), og oppløsningen avkjøles til +5°C til 10°C. Ved denne temperatur tilsettes en oppløsning av 6 vektdeler paraformaldehyd i 20 volumdeler 90 %ig svovelsyre forsiktig, dråpevis. Man fortsetter røringen i 30 minutter ved samme temperatur og derpå helles blandingen ut i 1000 volumdeler isvann. Det utfelte produkt frasuges, suspenderes i 500 volumdeler vann, filtreres igjen og tørkes. Utbytte: 46,6 vektdeler. Analysen viser at kondensatet inneholder 4-hydroksy-benzosyre og diazoforbindelse i omtrentlig molforhold lik 1 : 1. (C 49,7 %, N 8,5 %, ND 5,6 %, S 6,9 %, atomforhold: C : N : ND : S = ca. 20,7 : 3 : 2 : 1,08).

Eksempel 62

Fremgangsmåten beskrevet i eksempel 80 gjentas bortsett fra at man benytter nedenstående beleggoppløsning:

2,0 vektdeler blandkondensat beskrevet nedenfor,
0,75 vektdeler 86 %ig fosforsyre, og
100,0 volumdeler vann.

133035

Man går frem som angitt i eksempel 80 og resultatet er meget likt.

Blandkondensatet fremstilles slik:

15,42 vektdeeler difenylamin-4-diazoniumsulfat (diaz 1, sulfat, tabell 1) oppløses i 100 volumdeler 80 %ig svovelsyre. Under kraftig røring tilsettes 8,83 vektdeeler finpulverisert dimetylolravsyre-diamid (komponent B₁, nr. 26, tabell 1), idet man kjøler blandingen slik at den holder seg på +25°C. Blandingen kondenseres i 15,5 time ved romtemperatur, råkondensatet oppløses i 500 volumdeler vann og kondensatet felles ut ved å tilsette 80 volumdeler 50 %ig sinkkloridoppløsning. Fellingen fraskilles, oppløses i 500 volumdeler vann ved 50°C, omfelles ved å tilsette 50 volumdeler 50 %ig sinkkloridoppløsning, frasuges og tørkes under nedsatt trykk. Utbytte: 18,6 vektdeeler. (C 40,8 %, N 11,6 %, ND 5,35 %, atomforhold: 17,8 : 4,35 : 2). Fra analysen kan man fastslå at den andre komponent er innført i molekylet, men karbonamidgruppene synes å ha blitt i noen grad forsåpet.

Eksempel 63

Dette eksempel viser overlegenheten hos visse blandkondensater i forhold til kjente diazodifenylamin-formaldehydkondensater for hydrofil herding av vannoppløselige kolloider. Hydrofilt herdete kolloider har betydning i spesielle typer positivt-arbeidende, forsensitiverte trykkplater (se U.S. patent nr. 3.085.008). Med plater av denne type belegges en blanding av en hydrofil polymer og en diazoforbindelse på underlagsflaten som er gjort oleofil. Ved billedvis eksponering under positiv original blir kolloidet kryssbindingsherdet og bundet til det oleofile bærelag. Sjiktets ueksponerte områder fjernes og det oleofile underlag blir fritt på disse områder og vil utgjøre billedområdene som overfører sverten. Således får man en positiv trykkplate.

Siden lys-dekomponeringsproduktene av kjente formaldehydkondensater har oleofile egenskaper, bør innholdet av diazokondensat ikke være for høyt, på den annen side bør kryssbindingsherdingen for sjiktet være så fullstendig som mulig for å gjøre det mer motstandsdyktig mot angrep under trykkeprosessen, og dette oppnås best ved høyere innhold av diazoforbindelse.

Nedenstående eksempel viser en sammenligning mellom to trykkplater av denne type hvor

a) en plate ble fremstilt med kloridet av formaldehyd-

- kondensatet av difenylamin-4-diazoniumklorid fremstilt ifølge eksempel 1 i U.S. patent nr. 3.311.605,
- b) mens den andre platen ble fremstilt med blandkondensat-kloridet av difenylamin-4-diazoniumsalt og dimetylol-urea fremstilt som beskrevet nedenfor.

En forsensitivert flatetrykkplate fremstilt ifølge U.S. patent nr. 3.396.019, eksempel 1, eksponeres fullstendig uten å bruke original, f.eks. under en buelampe. Deretter skylles platen med vann og tørkes. Platen deles i to og den ene halvpart belegges med beleggoppløsning 1, den andre med beleggoppløsning 2, beskrevet nedenfor, og beleggene tørkes.

1. 0,125 vektdeler kondensat beskrevet under a),
0,38 vektdeler polyakrylamid ("Cyanamer P 250"), og
100,0 volumdeler vann.
2. 0,125 vektdeler blandkondensat beskrevet under b),
0,38 vektdeler polyakrylamid ("Cyanamer P 250"), og
100,0 volumdeler vann.

Etter billedvis eksponering under positiv original fremkalles platene ved å stryke dem med vann og de innsvertes med fettholdig sverte.

Mens man i tilfelle 1 a får en positiv trykkplate som i utstrakt grad blir tilsværtet i de billedfrie områder, får man ved oppløsning 2 en positiv flattrykkplate som bortsett fra ubetydelige svakheter i belegget er fullt brukbar og hvor de billedfrie områder (herdet hydrofilt kolloid) ikke opptar fettholdig sverte.

Blandkondensatet som anvendes i dette tilfelle fremstilles som følger:

23,2 vektdeler difenylamin-4-diazoniumklorid (diazoklorid, tabell 1) oppløses i 50 volumdeler 36,5 %ig vandig oppløsning av saltsyre. Under kraftig røring tilføres 12 vektdeler finpulverisert dimetylol-urea (komponent B₁, nr. 29, tabell 1) i oppløsningen og røringen fortsettes, først i 3 timer ved romtemperatur og deretter i 1 time ved 40°C. Etter henstand over natten i kjøleskap fortynnes blandingen med 80 volumdeler metanol og helles inn i 1200 volumdeler isopropanol. Fellingen frasuges, vaskes kort to ganger med hver gang 400 volumdeler isopropanol og tørkes under nedsatt trykk ved 40°C. Utbytte: 15 vektdeler (klorid). Man får på denne måte et gult vannoppløselig pulver som ifølge analyse inneholder ca. 0,9 mol urea pr. diazogruppe. (N 19,6 %, ND 8,2 %, Cl 10,8 %,

133035

atomforhold: 4,8 : 2 : 1,04).

Eksempel 64

Man belegger et aluminiumunderlag av samme type som i eksempel 57 med en beleggoppløsning som har følgende sammensetning:

- 1,0 vektdeler blandkondensat beskrevet nedenfor,
- 2,0 volumdeler 1 N saltsyre,
- 0,4 vektdeler diazokondensat fremstilt ifølge eksempel 1 i U.S. patent nr. 3.406.159 og justert til 2,8 mol fosforsyre pr. diazogruppe,
- 1,0 vektdel polyvinylacetat med middels molekylvekt på 110.000 (bestemt ved lysdiffusjon),
- 4,0 vektdeler vann,
- 77,0 vektdeler etylenglykol-monometylete og
- 19,0 vektdeler butylacetat.

Etter tørking av belegget har man et meget lysfølsomt reproduksjonsmateriale, som kan overføres til trykkplater ved hjelp av fremkalleroppløsning som angitt i eksempel 57.

En videre behandling med fremkaller II beskrevet i eksempel 36 til 43 kan være en fordel.

Blandkondensatet fremstilles slik:

7,33 vektdeler difenylamin-4-diazoniumsulfat (diazo 1, sulfat, tabell 1) oppløses i 100 volumdeler 90 %ig metansulfonsyre. Derpå tilsettes 2,1 vektdeler difenylennoksyd (komponent B, nr. 24, tabell 1), som oppløses i 35 volumdeler iseddik og 3,75 vektdeler 30 %ig vandig formaldehydoppløsning i 5 volumdeler iseddik, de to iseddikoppløsningene slås sammen og blandingen tilsettes deretter dråpevis under røring til den først fremstilte diazooppløsning. Blandingen røres videre i 4 timer ved 40°C. Etter henstand i 36 timer ved romtemperatur røres råkondensatet - som oppløses i vann uten noen rest - i 1250 volumdeler isopropanol. Denne suspensjon røres ved 40°C inntil det avsettes en felling når røreren slås av. Fellingen avsuges, vaskes to ganger i 250 volumdeler isopropanol, idet fellingen suspenderes, og tørkes under nedsatt trykk. Utbytte: 5,9 vektdeler. Ifølge analyse inneholder blandkondensatet ca. 1 mol difenylennoksyd pr. mol diazoforbindelse. (C 60,8 %, N 8,1 %, S 6,1 %, atomforhold: 26 : 3 : 1).

Et egnet reproduksjonsmateriale kommer man også frem til ved å belegge samme underlag med en oppløsning som har følgende sammensetning:

- 1,0 vektdeler blandkondensat beskrevet i eksempel 15,
1,8 volumdeler 1 N saltsyre i etylenglykol-monometyleter (for overføring av diazoforbindelsen til kloridet),
2,0 vektdeler epoksyharpiks på basis av bifenol A og med smeltepunktområde 96 - 104°C og epoksyekvivalentvekt lik 875 - 975 ("Epikote 1004"),
4,0 volumdeler vann,
75,0 volumdeler etylenglykol-monometyleter, og
20,0 volumdeler butylacetat.

Eksempel 65

En trimetallplate som består av sjikt av aluminium, kobber og krom belegges med en oppløsning med sammensetning som angitt nedenfor, overskuddet av oppløsning dryppes av og platen tørkes:

- 2 vektdeler klorid av blandkondensatet beskrevet nedenfor,
- 1 vektdel polyvinylalkohol (gjenværende acetylinnhold 12 %, viskositet for 4 %ig vandig oppløsning 6,5 til 8,8 cp ved 20°C), og
- 50 volumdeler vann.

Etter billedeksponering under en positiv original fremkalles platen med fremkaller II beskrevet i eksemplene 36 til 43, og deretter etses kromet bort ned til kobbersjiktet i de områder som ikke er dekket av reproduksjonssjiktet, idet man benytter en vandig etseoppløsning som inneholder 30 vekt-% kalsiumklorid, 20 vekt-% sinkklorid og ca. 1,5 til 3 % ammoniumklorid, vinsyre og konsentrert saltsyre for kromsjiktet. Belegget fjernes ved behandling med en pasta som består av pulverisert kritt og dimetylformamid. Man har på denne måten fått en positiv flermetalls trykkplate som har meget lang levetid.

Diazo-blandkondensatet er fremstilt på lignende måte som i eksempel 44, idet man imidlertid har benyttet følgende reaktanter og reaksjonsforhold:

- 32,3 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsulfat (diazo 2, sulfat, tabell 1),
- 170,0 vektdeler 86 % fosforsyre, og
- 64,4 vektdeler metoksymetyl-difenyleter fremstilt ut fra CMDPO-32 (komponent B₁, nr. 48, se nedenfor).

133035

Massen kondenseres i 4,5 time ved 40°C, oppløses i vann, filtreres til klarhet, utfelles med saltsyre, oppløses på nytt og felles igjen med saltsyre.

Utbytte: 44 vektdeler.

Ifølge opplysninger fra fabrikanten (se U.S. patent 3.316.186, spalte 3, linjene 41 til 64), har klormetylert difenyleter CMDPO-32 fra Dow Chemical Co. en CH_2Cl -substitusjonsgrad på 2,8 og består av følgende komponenter:

2,4'-diklormetyl-difenyleter	1,9 %
4,4'-diklormetyl-difenyleter	8,6 %
2,2',4'-triklormetyl-difenyleter	17,0 %
2,4,4'-triklormetyl-difenyleter	72,0 %
2,2',4,4'-tetraklormetyl-difenyleter	und 2,0 %.

Den eterblandingen som man får ved å erstatte halogenatomene med metoksygrupper hadde et metoksyinnhold på 28,9 %. Blandingen ble benyttet for fremstilling av et kondensasjonsprodukt som hadde følgende elementaranalyse: (C 67,5 %, H 4,4 %, Cl (totalt) 4,3 %, Cl (ioneform) 3,8 %, OCH_3 12,7 %, atomforhold: 53,6 : 3 : 1,16 : 1,03 : 3,92).

Analyseresultatene viser at betraktelige mengder reaktive metoksymetylgrupper befinner seg i blandkondensatet.

Man fremstiller et reproduksjonsmateriale som også kan brukes med godt resultat ved å belegge samme underlag med en beleggløpning som har følgende sammensetning; og tørkes:

- 1 vektdel blandkondensat beskrevet i eksempel 44,
- 2 vektdeler polyvinylalkohol av den type som er brukt ovenfor i dette eksempel, og
- 50 volumdeler vann.

Etter billedeksponering fremkalles platen ved skylking med vann. Videre behandling med det formål å komme frem til en flermetalls trykkplate beskrives i begynnelsen av dette eksempel.

I stedet for et underlag som består av aluminium-, kobber- og krom-lag, kan man benytte en messingfoliē som belegges med et tynt kromsjikt.

Eksempel 66

En kobberplate nedsenkes noen sekunder i 1 - 2 %ig ferrikloridopløsning, skylles med vann, renses med kritt-pulver, skylles på nytt og tørkes.

Deretter helles en oppløsning som består av:

8 vektdeler blandkondensat beskrevet nedenfor, og
100 volumdeler blanding av 8 volumdeler etylenglykol-
monometyleter og 2 volumdeler butylacetat
over platen og belegget tørkes ved å blåse over varmluft.

Etter billedeksponering under en positiv rasteroriginal
strykes platen over noen sekunder med 10 %ig vandig oppløsning av
n-propanol og fremkalles med fremkaller I som anvendt i eksemplene 36
til 43 inntil reproduksjonssjiktet er fjernet fra de ueksponerte
områder.

Etter tørking etses platen på vanlig måte med 40 %ig
jern-III-kloridoppløsning. Man får en halvtone-rasterplate.

Blandkondensatet er fremstilt som beskrevet i eksempel
84, men med nedenstående bestanddeler og betingelser:

32,3 vektdeler diazo 2, sulfat (tabell 1),

170,0 vektdeler 86 %ig fosforsyre, og

32,3 vektdeler komponent B₁, nr. 48 (tabell 1).

Reaksjonsblandingen kondenseres i 4,5 time ved 40°C,
kondensasjonsproduktet utfelles fra vandig oppløsning ved å tilsette
vanlig saltoppløsning, oppløses på nytt og omfelles med vanlig salt-
oppløsning. Den endelige utfelling foretas i form av mesitylensulfo-
natet. Utbytte: 55,7 vektdeler. (C 66,7 %, N 5,8 %, S 4,7 %, OCH₃
7,8 %, atomforhold: 40,2 : 3 : 1,06 : 1,82).

Analyseresultatet viser at også dette kondensat innehol-
der reaktive metoksymetylgrupper i betydelige mengder.

Etter den fremgangsmåten som er beskrevet i eksempel 55
kan man produsere trykte kretser ved å benytte samme beleggsammen-
setning.

Eksempler 67-79

Disse eksempler viser brukbarheten for en rekke bland-
kondensater fremstilt ut fra forskjellige komponenter og utfelt i
forskjellige former (lysfølsomme sulfonsyrer og polyfunksjonelle
sulfonsyrer) for bruk som lysfølsomme reproduksjonssjikt egnet til
fotomekanisk produksjon av plantryksplater.

Det er overraskende at fellingsproduktet av det poly-
funksjonelle blandkondensat og to-verdige sulfonsyrer som anvendt i
eksempel 72 og 73 er lett oppløselig i organisk oppløsningsmiddel.

Tabell 7 inneholder data som vedrører blandkondensatene
som er brukt, beleggoppløsninger og fremkallere.

I enkelte tilfeller ble fosforsyre tilsatt

133035

beleggopløsningene. Tilsetningen av fosforsyre, f.eks. helt ned i 0,1 til 0,3 mol pr. mol diazogrupeer, har heldig innvirkning på lagringsbestandigheten for de belagte materialer og deres fremkallingssegenskaper.

Etter billedeksponering under et negativ blir bildet klart synlig og er vanligvis blågrønt, men brunere i eksempel 91.

Etter innsverting med fettholdig sverte får man trykkplater som kan brukes til et stort antall lytefrie trykk. Levetiden kan økes ytterligere ved å forsterke den ferdigfremkalte plate med en vandig lakk.

Trykkplater belagt ifølge eksemplene 67 til 73 er mer lysfølsomme enn plater fremstilt med formaldehydkondensater av diazoforbindelser beskrevet i eksempel 1 i U.S. patent nr. 3.406.159. Den tydeligste økning i lysfølsomhet oppnås i eksemplene 71, 76 og 77, idet materialer ifølge eksemplene 76 og 77 er særlig fordelaktige fordi de har enkel syntese og produktene er meget godt lagerbestandige. Lagringsbestandigheten for trykkplater fremstilt med de to sistnevnte materialer er bemerkelsesverdig høy.

Bærelaget anvendt i eksempel 67 til 77 var aluminiumfolie som var elektrolytisk oppruet, deretter anodebehandlet og til slutt behandlet med polyvinylfosforsyre. I eksemplene 78 og 79 benyttet man en aluminiumfolie som var oppruet med metallbørster og behandlet med polyvinylfosforsyre.

I tillegg til disse underlag kan man også bruke en rekke underlag i kombinasjon med de av oppfinnelsens reproduksjonssjikt som anbefales for "overstryknings-metoden" ("whipe-on"-prosess) med kjente diazoharpikser som fåes i handelen.

Tabell 7

Eks- em- pel	Blandkondensat (BK)			Beleggoppløsning	Frem- kaller		
	Diazoform- bindelse A(D) _n	Kom- ponent B ₁	Utfelt i form av				
			Mengdefor- hold A(D) _n til B ₁ i BK (ca.)	% BK	Syre tilsatt: (volumdeler)	Oppløsningsmiddel	
67	diazo 2, HSO ₄ ⁻	35	naftalen- 1-SO ₃ ⁻	1 : 0,57	2 %	etylenglykol- monometyleter/ butylacetat 8 : 2	I eller II
68	diazo 2, HSO ₄ ⁻	35	PF ₆ ⁻	1 : 0,42	2 %	etylenglykol- monometyleter / dimetylformamid 6 : 4	I eller II
69	diazo 2, HSO ₄ ⁻	36	naftalen- 1-SO ₃ ⁻	1 : 0,57	2 %	etylenglykol- monometyleter / butylacetat 8 : 2	I eller II
70	diazo 2, HSO ₄ ⁻	36	PF ₆ ⁻	1 : 0,31	2 %	etylenglykol- monometyleter / butylacetat 8 : 2	I eller II
71	diazo 2, H ₂ PO ₄ ⁻	43	Cl ⁻	1 : 0,63	2 %	etylenglykol- monometyleter / butylacetat 8 : 2	I eller II
72	diazo 2, HSO ₄ ⁻	36	diazido- stilben- disulfo- nat -	1 : 1	2 %	etylenglykol- monometyleter / butylacetat 8 : 2 0,06 vekt- deler 86 % H ₃ PO ₄ /vekt- deler BK	I eller II

Tabell 7 (forts.)

Eksem- pel	Blandkondensat (BK)		Beleggoppløsning		Frem- kaller
	Diazoform- bindelse A(D) _n	Kompo- nent B ₁	Utfelt i form av	Mengdefor- hold A(D) _n til B ₁ i BK (ca.)	
73	diazo 2, HSO ₄	36	di-tert.- butyl- naftalen- di-SO ₃	1 : 0,75	I eller II
				2 % 0,036 vektde- ler 86 % H ₃ PO ₄ / vektde- BK	
74	diazo 2, HSO ₄	36	naftalen- 2-SO ₃	1 : 0,96	I eller II
				2 % 0,031 vektde- ler 86 % H ₃ PO ₄ / vektde- BK	
75	diazo 2, H ₂ PO ₄	37	Cl ⁻	1 : 0,77	I eller II
				2 % 0,22 vektde- ler 86 % H ₃ PO ₄ / vektde- BK	
76	diazo 2, HSO ₄	41	2-diazo- 1-naftol- 5-SO ₃	1 : 1,1	I eller II
				2 % 0,035 vektde- ler 86 % H ₃ PO ₄ / vektde- BK	
77	diazo 2, HSO ₄	41	mesitylen- SO ₃ naftalen- 2-SO ₃	1 : 1)) 1:0,68)	I eller II
				2 % -	

Tabell 7 (forts.)

Ek- sem- pel	Blandkondensat (BK)				Beleggoppløsning			Frem- kaller
	Diazofor- bindelse A(D) _n	Kompo- nent B ₁	Utfelt i form av	Mengde- forhold A(D) _n til B ₁ i BK (ca.)	% BK	Syre tilsatt:	Oppløsningsmid- del (volumdeler)	
78	diazo 2, H ₂ PO ₄ ⁻	43	Cl ⁻	1 : 0,63	0,4%	0,355 vektde- ler p-toluen- sulfonsyre . H ₂ O/vekt del BK	etylenglykol- monometyleter / butylacetat 8 : 2	I eller II
79	diazo 2, H ₂ PO ₄ ⁻	37	Cl ⁻	1 : 0,77	0,4 %	0,425 vektde- ler p-toluen- sulfonsyre . H ₂ O/vekt del BK	etylenglykol- monometyleter / butylacetat 8:2	I eller II

133035

Diazoforbindelsene anvendt i eksemplene 67 til 77 fremstilles slik:

Eksemplene 67 og 68

Man gjennomfører kondensasjonen som beskrevet i eksempel 37 og benytter nedenstående betingelser og utgangsstoffer:

- 120,0 vektdeler 86 %ig fosforsyre,
- 32,2 vektdeler diazo 2, sulfat, og
- 8,3 vektdeler 1,3-dimetyl-4,6-dimetylolbenzen
(komponent B₁, nr. 35, tabell 1).

Blandingen kondenseres i 20 timer ved 40°C. I eksempel 67 oppløses halvparten av blandingen i vann, kondensatet utfelles ved å tilsette vandig saltoppløsning, fellingen oppløses i vann og omfelles i form av naftalen-1-sulfonsyresalt. Utbytte: 11,5 vektdeler. (C 65,5 %, N 8,0 %, S 6,1 %, atomforhold: 28,7 : 3 : 1).

Midlere molvekt for fargestoffet fremstilt med fenylmetyl-pyrazolon er 1256.

I eksempel 68 blandes den andre halvparten av råkondensatet ut i vann og det tilsvarende heksafluorfosfat utfelles ved å tilsette heksafluorfosforsyre. Utbytte: 21,2 vektdeler. (C 45,4 %, N 9,2 %, atomforhold: 17,2 : 3). Fellingen inneholder en liten mengde ukondensert diazoforbindelse.

Eksempel 69 og 70

Man gjentar fremgangsmåten fra eksemplene 67 og 68 og bruker nedenstående forbindelser og reaksjonsforhold:

- 120,0 vektdeler 86 %ig fosforsyre,
- 32,3 vektdeler diazo 2, sulfat (tabell 1), og
- 11,1 vektdeler 4,6-diisopropyl-1,3-dimetylolbenzen
(komponent B₁, nr. 36, tabell 1).

Blandingen kondenseres i 20 timer ved 40°C. I eksempel 69 oppløses halvparten av blandingen i vann, kondensatet utfelles ved å tilsette en vanlig saltoppløsning, fellingen oppløses på nytt i vann og omfelles i form av naftalen-1-sulfonsyresalt. Utbytte: 13,3 vektdeler. (C 66,3 %, N 7,5 %, S 5,6 %, atomforhold: 31 : 3 : 0,98).

Midlere molvekt for pyrazolonfargestoff: 1299.

Som i eksempel 70 oppløses den andre halvpart av blandingen i vann og heksafluorfosfatet utfelles fra oppløsningen ved å tilsette heksafluorfosforsyre. Utbytte: 11,1 vektdeler. (C 52,9 %, N 10,7 %, atomforhold: 17,3 : 3).

Produktet inneholder en del ukondensert diazoforbindelse.

Eksempel 71

Fremgangsmåten er som beskrevet i eksempel 42, men man benytter nedenstående betingelser og utgangsstoffer:

200,0 volumdeler fosforsyre,
3,23 vektdeler diazo 2, fosfat (tabell 1), og
1,33 vektdeler 9,10-bis-metoksymetyl-antracen
(komponent B₁, nr. 43, tabell 1), i
20,0 volumdeler iseddik.

Den andre komponent oppløses i kokende iseddik og oppløsningen helles ut i diazooppløsningen. Kondensasjonen strekker seg over 20 timer ved 40°C. Kondensasjonsproduktet skilles ut i form av klorid. Utbytte: 2,8 vektdeler. (C 51,1 %, N 7,8 %, atomforhold: 23 : 3).

Eksempel 72 og 73

Man fremstiller kondensasjonsproduktet på samme måten som i eksempel 25 og benytter nedenstående utgangsstoffer og reaksjonsforhold:

240,0 vektdeler 86 %ig fosforsyre,
64,6 vektdeler diazo 2, sulfat (tabell 1), og
44,4 vektdeler komponent B₁, nr. 36

Blandingen kondenseres i 20 timer ved 40°C. Den rå kondensasjonsblanding oppløses i vann og oppløsningen deles i to deler.

Fra første halvpart (eksempel 72) felles kondensatet først med saltsyre til klorid, og til slutt i form av 4,4'-diazido-stilben-disulfonsyresalt. Utbytte 41,9 vektdeler. (C 63,7 %, N 12,9 %, S 4,8 %, atomforhold: 70,6 : 12,3 : 2).

Ut fra den andre halvparten (eksempel 73) felles kondensatet direkte som 2,6-di-tert.-butyl-naftalen-disulfonsyresalt. Utbytte 38,3 vektdeler. (C 68,1 %, N 7,7 %, S 4,9 %, atomforhold: 31 : 3 : 0,835).

Eksempel 74

Man gjennomfører kondensasjonen som angitt i eksemplene 72 og 73. Kondensatet felles først med saltsyre og så med naftalen-2-sulfonsyre. (C 68,3 %, N 6,6 %, S 4,9 %, atomforhold: 36,2 : 3 : 0,98).

133035

Eksempel 75

Man gjentar en fremgangsmåte som beskrevet i eksempel 18 men benytter imidlertid nedenstående forbindelser og reaksjonsmiljø:

4,85 vektdeler diazo 2, fosfat, (tabell 1),
15,00 volumdeler metansulfonsyre (90 %) og
2,04 vektdeler 1,5-di-acetoksymetyl-naftalen
(komponent B₁, nr. 37, tabell 1).

Kondensasjonen utføres i 2 timer ved romtemperatur, og produktet felles ut i form av klorid. Utbytte: 3,2 vektdeler. (C 64,0 %, N 9,4 %, atomforhold: 23,8 : 3).

Eksempel 76

Kondensatet beskrevet i eksempel 57 felles ut i form av 2-diazo-1-naftol-5-sulfonsyresalt og tørkes over fosforpentoksyd til konstant vekt.

Eksempel 77

1 : 1-kondensatet tilsvarende det kondensat som er brukt i eksempel 57 for fremstilling av azofargestoffet som skulle fraksjoneres.

Det andre kondensat som inneholder 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsalt og andre komponent i omtrentlig forhold 1 : 0,67, fremstilles analogt med eksempel 41 i henhold til nedenstående fremgangsmåte:

120,0 vektdeler 96 %ig fosforsyre,
32,3 vektdeler diazo 2, sulfat (tabell 1), og
12,9 vektdeler komponent B₁, nr. 41 (tabell 1) (98 - 99 %).

Blandingen kondenseres i 21 timer ved 40°C og reaksjonsproduktet utfelles to ganger med saltsyre til kloridet. Til slutt felles kondensatet i form av naftalen-2-sulfonsyresaltet. Utbytte: 35 vektdeler. (C 67,0 %, N 7,2 %, S 5,6 %, P 0,18 %, Cl 0,21 %, atomforhold: C : N : S = 32,6 : 3 : 1).

Midlere molvekt for azofargestoffet fremstilt med fenylmetyl-pyrazolon er 1455.

Et fraksjoneringsforsøk hvor en film av fargestoffet på aluminiumfolie utløses fraksjonsvis, finnes i nedenstående tabell:

133035

Fraksjon nr.	Kloroform (ml)	Metanol (ml)	Fraksjons- vekt (mg)	N (%)	Midlere mol- vekt
1	--	150	1,5	--	--
2	60	90	90,9	13,5	874
3	67,5	82,5	217,7	13,6	1097
4	75	75	274,1	13,2	1261
5	82,5	67,5	232,0	12,6	1779
6	90	60	204,2	12,2	2475
7	150	--	143,3	11,5	3995

Eksempel 78

Man anvender kondensatet som beskrevet i eksempel 90.

Eksempel 79

Man anvender kondensatet som beskrevet i eksempel 94.

Eksempel 80

Underlaget som anvendt i eksempel 1 til 35 belegges med 1%ig vandig oppløsning av diazo-blandkondensat beskrevet nedenfor, som inneholder 50 vekt-% - basert på vekten av blandkondensat - 85% fosforsyre. (Beleggoopløsningen er noe uklar).

Etter tørking blir materialet eksponert og deretter fremkalt som beskrevet i eksemplene 1 til 35, og gir en trykkplate med god svertemottagelighet.

Blandkondensatet fremstilles slik:

4,6 vektdeler difenylamin-4-diazoniumsulfat og 2,2 vektdeler 3-amino-pyren oppløses under mild oppvarming i 30 volumdeler 90%ig metansulfonsyre. Etter nedkjøling til romtemperatur tilsettes 0,75 vektdeler paraformaldehyd under røring. Etter røring i enda 3,5 minutt innføres råproduktet umiddelbart i vandig saltsyre oppvarmet til 90°C. (200 volumdeler vann og 100 volumdeler 18%ig vandig saltsyre). Etter hurtig avkjøling i isbad frafiltreres fellingen under sug, vaskes med 0,5 N saltsyre og tørkes. Uthytte: 4,8 vektdeler. Ifølge analysen har produktet et atomforhold C : N = 31,4 : 4, mens diazo-homokondensatet vil ha et forhold på 17,3 : 4, og amin-homokondensatet et forhold på 68 : 4 (C 65,1%, N 9,7%).

Eksempel 81

En elektrolytisk oppruet aluminiumsfolie belegges med følgende sammensetning, hvorefter belegget tørkes:

5,0 vektdeler polyvinylalkohol (forsåpningsgrad:
88%, viskositet for en 4%ig vandig oppløsning
ved 20°C = 6,5 til 8,8 cP),
0,5 vektdeler diazo-blandkondensat beskrevet nedenfor,
94,5 vektdeler vann.

Etter billedeksponering fremkalles ved skylling med vann. Ved innfarging med en vandig oppløsning av krystallfiolett (C.I. 42555) får man et blå-tonet bilde.

En mekanisk oppruet polyetylen-tereftalat-film kan også brukes som underlag.

Blandkondensatet fremstilles på følgende måte:

8,5 vektdeler 2-fenylamino-pyridin oppløses i 50 volumdeler 80%ig svovelsyre ved en temperatur som ikke overstiger 35°C. Oppløsningen nedkjøles til 15 - 20°C og i løpet av 10 minutter tilsettes en blanding av 15 vektdeler 97,6%ig difenylamin-4-diazoniumsulfat og 3 vektdeler paraformaldehyd, under røring. Massen røres i ytterligere 3 timer ved romtemperatur og hensettes i 14 timer. For å utvinne blandkondensatet fortynnes det under avkjøling med 70 volumdeler metanol og røres ut i 700 volumdeler isopropanol. Produktet frafiltreres og suspenderes og vaskes to ganger i 500 volumdeler isopropanol. Utbytte: 25,6 vektdeler, som sulfat. Analysen viser at produktet inneholder ca. 0,8 mol av den andre komponent pr. mol diazoforbindelse. (N 10,4%, ND 4,6%, atomforhold: 4,52 : 2).

Eksempel 82

Dette eksempel viser at de oleofile egenskaper for eksponeringsprodukter fra de nye diazokondensater er tydelig merkbare selv under ekstreme forhold:

Overflateforsåpet celluloseacetatfilm belegges ved påstrykning med en oppløsning som inneholder 2 vektdeler råkondensat beskrevet nedenfor i 98 vektdeler vann, og belegget tørkes. Til tross for at oppløsningen er meget sterkt fortynnet og inneholder ca. 75 molekyler fosforsyre pr. diazogruppe, frastøter billedområdene på den eksponerte folie vannet når folien strykes over med vann, men opptar fettholdig sverte.

Til sammenligning belegges en plate på lignende måte med en oppløsning som inneholder en mengde diazogruppe som er ekvivalent med ovenstående beleggoppløsning, men hvor man som

diazoforbindelse benyttet et formaldehydkondensat fremstilt som beskrevet i U.S. patent nr. 3.406.159, uten noen andre komponent i blandingen. Forholdet mellom diazogrupeer og fosforsyre ble justert til samme tall som i ovenstående blanding inneholdende blandkondensater.

Etter billedvis eksponering er både ueksponerte og eksponerte områder hydrofile. Eksponeringsproduktene kan ikke innsvertes med fettholdig sverte.

Diazo-blandkondensatet fremstilles slik:

1,29 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumfosfat oppløses i 33,8 vektdeler 86%ig fosforsyre. Ved romtemperatur tilsettes først 0,36 vektdeler paraformaldehyd og umiddelbart derpå 0,68 vektdeler tiofen under kraftig røring. Blandingen røres i 3 timer ved romtemperatur og henses over natten. Med unntak av en svak avsetning av harpiks på rørerens, vil råkondensatet som er dannet fremstille en klar oppløsning i vann. Råkondensatet brukes i denne form for fremstilling av belegggopløsning.

Eksempel 83

Dette eksempel viser at blandkondensater som bare inneholder meget små mengder diazoforbindelse fremdeles gir brukbare reproduksjonsmaterialer.

En elektrolytisk oppruet aluminiumfolie belegges med 2%ig etylenglykol-monometyleter-oppløsning av et blandkondensat (som ifølge analyse inneholder ca. 18 p-kresol-enheter pr. enhet 3-metoksy-4-diazo-difenylamin) og belegget tørkes.

Etter bildeeksponering under negativ original fremkalles folien ved skylling med aceton, tørkes, strykes over med vann og innsvertes med fettholdig sverte.

Man har på denne måten fått en positiv trykkplate med en uønsket blindflatesverting, men kan renses ved å stryke over med en oppløsning som inneholder 75 volumdeler vann, 35 volumdeler n-propanol og 2 vektdeler $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Når et kondensat som inneholder bare p-kresol-enheter fremstilles under like forhold og man deretter tilfører en mengde 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumklorid som svarer til ovenstående innførte mengde diazoforbindelse, får man en blanding som gir et reproduksjonssjikt som gir blindflatesverting i

133035

den positive trykkplate etter billedeksponering og fremkalling med aceton. Hvis man imidlertid prøver å rense denne trykkplate ved overstryking med tidligere nevnte oppløsning, ødelegges denne trykkplate fullstendig.

Selv når man tilsetter ti ganger denne mengde diazoforbindelse etterpå oppnås ingen bedre resultater.

For fremstilling av blandkondensatet ble 0,323 vekt-deler diazo 2, sulfat (tabell 1) oppløst i 100 volumdeler 86%ig fosforsyre, og denne oppløsning ble blandet under kraftig røring med en oppløsning av 3,36 vektdeler 2,6-dimetylol-4-metylphenol i 20 volumdeler varm metanol. I blandingsøyeblikket dannet det seg en klar oppløsning som hurtig gikk over til å bli uklar ettersom kondensatet felles ut. Etter røring i 1 time og henstand over natt ble massen fortynnet med 400 volumdeler vann og blandet med 150 volumdeler mettet, vanlig saltoppløsning. Fellingen ble frasuget, vasket til nøytralitet med vann og tørket. Utbytte: 2,8 vektdeler. (C 71,0%, N 1,4%, atomforhold: 177 : 3).

En analyse av 2,6-dimetylol-p-kresol-homokondensatet fremstilt under identiske forhold ga følgende tall: C 71,6%, H 7,1%. Denne analyse angir at det finnes et dibenzyleter-liggende ledd i enheten.

Eksempelene 84 til 93 viser igjen de gode oleofile egenskaper for eksponeringsprodukter av enkelte av diazo-blandkondensatene når de påføres overflateforsåpet celluloseacetatfilm. Blandingen som man får etter kondensasjonen fortynnes og brukes direkte til belegning for å vise at virkningen i henhold til oppfinnelsen kan oppnås uten å fraskille de store mengder syre. Naturligvis oppnås enda bedre resultater med mindre mengde tillatt syre. For praktiske formål foretrekkes syretilsetninger på under 3 mol syre pr. mol diazoforbindelse til denne type underlag.

Detaljerte data vedrørende kondensasjonsmetoden og beleggoppløsningen er oppført i tabell 8.

Eksempelene 87, 89, 91, 92 og 93 ga de beste resultater. På grunn av deres høye syreinnhold viste eksemplene 85 og 86 de dårligste resultater.

Til sammenligning ble et kondensasjonsprodukt fremstilt på samme måte som i eksempel 1 ifølge U.S. patent nr. 3.406.159

fra diazo 2, klorid (tabell 1) og formaldehyd i 2,8 mol fosforsyre, og deretter ble fosforsyreinnholdet regulert til 15 mol. Overflateforsåpet celluloseacetatfilm belagt med 1% og 10% vandig oppløsning av denne blanding, respektivt, viste praktisk talt ingen svertemottagelighet i billedområdene etter eksponering og fremkalling med vann.

Tabell 8

Eksem- pel	Blandkondensat				Mol H_3PO_4 pr. mol diazogruppe (ca.)	Beleggoppløsning		Frem- kaller
	Diazoform- bindelse A(D)_n	Kompo- nent B_1	Omtrentlig for- hold av A(-D)_n og B_1 i kondensa- sjonsblanding	% råkonden- sat		Oppløsnings- middel		
84	diazo-2- sulfat	54	1 : 1	15	1 %	H_2O	H_2O	
85	diazo-2- sulfat	49	1 : 1	150	10 %	$\text{H}_2\text{O}/\text{metanol}$ $1 : 1$	H_2O	
86	diazo-2- sulfat	50	1 : 1	130	10 %	$\text{H}_2\text{O}/\text{metanol}$ $1 : 1$	H_2O	
87	diazo-2- sulfat	51	1 : 1	15	2 %	H_2O	H_2O	
88	diazo-2- sulfat	57	1 : 1	15	2 %	H_2O	H_2O	
89	diazo-2- sulfat	55	1 : 1,3	20	2 %	H_2O	H_2O	
90	diazo-2- sulfat	56	1 : 1	20	2,5 %	H_2O	H_2O	
91	diazo-2- sulfat	52	1 : 1	32	4 %	H_2O	H_2O	
92	diazo-2- sulfat	53	1 : 1	80	2% og 10%	H_2O	H_2O	
93	diazo-2- sulfat	58	1 : 1	42	2 %	H_2O	H_2O	

Blandkondensatene fremstilles slik:

Eksempel 84

Fremstilling av komponent B₁

12,4 vektdeler 4,4'-dimetyl-difenyleter oppløses i 27 volumdeler iseddik og derpå innføres først 5,7 vektdeler paraformaldehyd, deretter 28 vektdeler 63 %ig vandig hydrogenbromsyreoppløsning og til slutt 16,5 vektdeler 95 %ig svovelsyre, under røring. Etter oppvarming i 2 timer ved 90 - 95°C hensettes blandingen for avkjøling over natten.

Krystallene som befinner seg i blandingen avsuges, vaskes med vann og omkrystalliseres fra aceton uten mellomliggende tørking. Utbytte: 14,75 vektdeler. Smeltepunkt: 109 - 110°C.

Forbindelsen oppløses i benzen og oppløsningen helles inn i en kokende oppløsning av kaustisk soda i metanol (stort overskudd av NaOH). Etter oppvarming i 2 timer under tilbaketilbakeblanding blandes oppløsningen med vann, benzenfasen fraskilles, vaskes, tørkes og inndampes.

Man får 9,2 vektdeler av en oljeaktig forbindelse (komponent B₁, nr. 54). (OCH₃-innhold: 21,7 %).

4,85 vektdeler diazo 2, sulfat (tabell 1) oppløses i 15 volumdeler 86 %ig fosforsyre, og 4,3 vektdeler av ovenstående komponent B₁, nr. 54, tilsettes under røring. Man får en klar, homogen reaksjonsblanding. Etter kondensering i 5 timer ved 40°C oppløses massen i vann, og kondensasjonsproduktet utfelles i form av kloridet ved å tilsette en vandig, vanlig saltoppløsning.

Utbytte: 6,9 vektdeler. (C 65,0 %, N 7,4 %, atomforhold: C : N = 30,8 : 3).

Eksempel 85

Komponent B₁, nr. 49, fremstilles ut fra kaliumsaltet av p-hydrokso-benzaldehyd og 2,2'-diklor-dietyleter (se "Makromolekulare Chemie", bind 17, side 156, 1955-56) og påfølgende reduksjon med natriumborhydrid i en vann-metanol-blanding.

For fremstilling av kondensatet ble 1,62 vektdeler diazo 2, sulfat (tabell 1) oppløst i 50 volumdeler 86 %ig fosforsyre, og denne oppløsning blandet med en oppløsning av 1,6 vektdeler komponent B₁, nr. 49, i 5 volumdeler nesten kokende iseddik. Etter 5 timers kondensering ved 40°C og henstand over natt dannet det seg et råkondensat som ble brukt for videre fremstilling av beleggoppløs-

133035

ningen.

Eksempel 86

Komponent B₁, nr. 50, ble fremstilt analogt med komponent B₁, nr. 49, fra kaliumsaltet av p-hydroksy-benzaldehyd og 1,3-dibrom-propan, med påfølgende reduksjon av dialdehydet til dialkoholene ved natriumborhydrid.

For fremstilling av kondensasjonsproduktet ble 0,213 vektdeler diazo 2, sulfat (tabell 1) oppløst i 1,5 volumdeler 93 %ig fosforsyre og blandet med en varm oppløsning av 0,19 vektdeler komponent B₁, nr. 50, i 1 volumdel iseddik. Etter tilsetning av 3,5 volumdeler 93 %ig fosforsyre, holdt man blandingen i 5 timer ved 40°C. Det klare råkondensat som ble dannet brukte man for fremstilling av beleggoppløsningen.

Eksempel 87. og 88

For fremstilling av komponent B₁, nr. 51, ble 100 vektdeler difenyleneoksyd brommetylert som angitt i eksempel 108, i en blanding av 300 volumdeler iseddik, 54 vektdeler paraformaldehyd, 500 vektdeler 63 %ig hydrogenbromsyre og 294 vektdeler 96 %ig svovelsyre ved 75°C, og reaksjonsproduktet omkrystallisert fra aceton. (bis-brommetyl-difenyleneoksyd : beregnede verdier - C 47,5 %, Br 45,3 %, funnet: C 47,7 %, Br 46,2 %) og deretter bragt til å reagere med overskudd av natronlutoppløsning i metanol.

For fremstilling av kondensasjonsproduktet ble 16,2 vektdeler diazo 2, sulfat (tabell 1) oppløst i 50 volumdeler 86 %ig fosforsyre og 12,8 vektdeler komponent B₁, nr. 51, oppvarmet til 35°C og deretter tilsatt dråpevis.

Blandingene ble kondensert i 5 timer ved 40°C. Råkondensatet ble brukt til eksperimentet direkte. Resten av blandingen (under 0,2 vektdeler) ble oppløst i vann, og reaksjonsproduktet utfelt fra den vandige oppløsning ved tilsetning av vanlig saltoppløsning. Utbytte: 22,6 vektdeler. (C 65,7 %, N 8,2 %, atomforhold: 28 : 3).

Komponent B₁, nr. 57, og kondensasjonsproduktet fremstilt fra denne, anvendt som i eksempel 88, ble fremstilt på analog måte ifølge eksempel 87, bortsett fra at man benyttet dibenzotiofen som utgangsstoff.

Eksempler 89 og 90

For fremstilling av komponent B₁, nr. 55, ble

tymylfenyleter fremstilt ifølge "Liebig's Annalen der Chemie", bind 350, side 89 (1906) brommetylert i 3,5 time ved 90 - 95°C analogt med eksempel 84, og det dannede reaksjonsprodukt omsatt med natronlut-oppløsning i metanol uten ytterligere rensing.

Det således dannede reaksjonsprodukt, som er en viskøs olje, har en OCH_3 -verdi på 18,6 %.

For fremstilling av kondensatet ble 4,85 vektdeler diazo 2, sulfat (tabell 1) oppløst i 20 volumdeler 86 %ig fosforsyre, 6,0 vektdeler komponent B_1 , nr. 55, ble tilsatt og blandingen kondensert i 4 timer ved 40°C.

Dette råkondensat (1 vektdel) ble anvendt for fremstilling av beleggoppløsningen. Resten ble oppløst i vann og kondensasjonsproduktet utfelt i form av kloridet ved tilsetning av vandig saltoppløsning. Utbytte: 9 vektdeler. (C 66,9 %, N 6,7 %, atomforhold: 35 : 3).

Kondensatet fra eksempel 90 fremstilles analogt med eksempel 113, bortsett fra at 3-brom-4-metoksy-difenyleter (fremstilt etter J. Am. Chem. Soc. 61, 2702, 1939) brukes som utgangsstoff for fremstilling av komponent B_1 , nr. 56.

Eksempel 91

For fremstilling av komponent B_1 , nr. 52, ble difenylmetan brommetylert i 5 timer ved 90 - 95°C analogt med eksempel 84, og det rene 4,4'-bis-brommetyl-difenylmetan (sm.p. 153 - 154°C) utvunnet ved omkrystallisering fra benzen, hvorefter man omsatte dette med natriumhydroksyd i metanol.

Kondensatet ble fremstilt ved at 4,85 vektdeler diazo 2, sulfat (tabell 1) ble oppløst i 15 volumdeler 86 %ig fosforsyre og 3,85 vektdeler komponent B_1 , nr. 52, tilsatt dråpevis. Etter tilsetning av 15 volumdeler 93 %ig fosforsyre ble blandingen kondensert i 10 timer ved 40°C.

2 vektdeler råkondensat ble brukt for fremstilling av beleggoppløsningen. Resten ble oppløst i vann og vanlig saltoppløsning tilsatt for å utfelle kondensatet i form av klorid som derpå ble utskilt og tørket. (C 68,6 %, N 8,0 %, atomforhold: 30 : 3).

Eksempel 92

For fremstilling av komponent B_1 , nr. 53, ble difenylbrommetylert i 5 timer ved 90 - 92°C analogt med eksempel 84, og den komponent av reaksjonsproduktet som er tungt oppløselig i aceton

133035

omsatt med natriumhydroksyd og metanol (OCH_3 -innhold: 23,8 %).

For fremstilling av kondensatet ble 6,4 vektdeler diazo 2, sulfat (tabell 1) oppløst i 50 volumdeler 86 %ig fosforsyre og 4,8 vektdeler komponent B_1 , nr. 53, oppløst i 10 volumdeler varm metanol, og denne oppløsning tilsatt diazo-oppløsningen. Etter oppvarming i 2 timer til 40°C tilsatte man 50 volumdeler 93 %ig fosforsyre til blandingen som ble kondensert i 12,5 timer ved 40°C .

En prøve av råkondensatet ble brukt for fremstilling av en beleggoppløsning. Resten ble oppløselig i vann og saltsyre tilsatt til den vandige oppløsning for utfelling av kondensatkloridet som ble utvunnet og tørket. (C 68,2 %, N 8,2 %, atomforhold: C : N = 29,1 : 3).

Eksempel 93

For syntetisering av komponent B_1 , nr. 58, ble 1,4-difenoksy-benzen fremstilt ifølge "Liebig's Annalen der Chemie", bind 350, side 98 (1906) og brommetylert i 3 timer ved $90 - 92^\circ\text{C}$ som angitt i eksempel 108, og reaksjonsproduktet omsatt med metanolisk natronlutoppløsning. (OCH_3 -innhold: 19,2 %).

For fremstilling av blandkondensatet ble 2,3 vektdeler diazo 2, sulfat (tabell 1) oppløst i 20 volumdeler 86 %ig fosforsyre, og 2,3 vektdeler komponent B_1 , nr. 58, tilsatt som en varm oppløsning i 1 volumdel iseddik. Etter kondensering i 6 timer ved 40°C og henstand over natt, hadde det dannet seg et råkondensat som ble brukt for fremstilling av beleggoppløsningen.

Blandkondensatet kan utfelles fra en vandig oppløsning ved å tilsette saltsyre, metansulfonsyre eller benzensulfonsyre og lignende.

Eksempel 94

Diazo-blandkondensatet beskrevet i eksempel 4I, i form av klorid, oppløses i vann og den vandige oppløsning settes til en vandig oppløsning av natriumazid. Azidet, som utfelles under utvikling av nitrogen, oppløses i toluen, og en 1 %ig toluenoppløsning fremstilles for sensitivering av aluminiumfolie, forbelagt med polyvinylfosfonsyre.

Etter billedeksponering under en negativ original kommer det til syne et brunlig bilde. Ved fremkalling med fremkaller beskrevet i eksempel 1 i U.S. patent nr. 2.994.609 har man en offsettrykkplate med gode oleofile egenskaper.

133035

Eksempel 95

En omhyggelig blanding av 10,8 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumklorid (diaz 2, klorid, tabell 1) (97,3%) og 0,96 vektdeler paraformaldehyd innføres under omrøring i 11,8 vektdeler 93%ig fosforsyre. Deretter tilsettes 1,57 vektdeler 2,6-bis-(metoksymetyl)-4-metyl-fenol (komponent B₁, nr. 59, tabell 1), under tilstrekkelig kraftig røring. Blandingen kondenseres under røring i 24 timer ved 40°C og man har et råkondensat som danner en klar oppløsning i vann og ikke mister denne egenskap selv etter flere måneders lagring ved romtemperatur.

Hvis man imidlertid tilsetter 2,6-bis-(metoksymetyl)-4-metylphenol til fosforsyren i fravær av diazoforbindelse og formaldehyd, vil produktet oppløses hurtig, men etter noen sekunder utskiller det seg et kondensasjonsprodukt som er meget tungt oppløselig i syre og i varmt vann.

Eksempel 96

32,3 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsulfat (diaz 2, sulfat, tabell 1) oppløses i 200 vektdeler 86%ig fosforsyre. Under kraftig røring tilsettes 8,5 vektdeler smeltet difenyleter (komponent B, nr. 60, tabell 1) og deretter, i løpet av 10 minutter, 3,0 vektdeler paraformaldehyd porsjonsvis. Etter kondensering i 1,5 time ved romtemperatur og 15 timer ved 40°C helles blandingen ut i vann og de vannuoppløselige komponenter fjernes etter tilsetning av aktivkull. Ved å tilsette en mettet, vanlig saltoppløsning til denne oppløsning, utfelles kondensasjonsproduktet i form av kloridet og omfelles ved hjelp av vanlig saltoppløsning fra vann.

Utbytte etter tørking under nedsatt trykk: 18,3 vektdeler (C 54,2%, N 10,2%, atomforhold: 18,55 : 3). Av analysen kan man slutte at diazoforbindelsen og den andre komponent befinner seg i kondensatet i et molforhold på ca. 1 : 0,4. Midlere molvekt for azofargestoff fremstilt med 1-fenyl-3-metyl-parazon-(5), ifølge metoden beskrevet i eksempel 50, er lik 1611.

Eksempel 97

32,3 vektdeler 3-metoksy-difenylamin-4-diazoniumsulfat (diaz 2, sulfat, tabell 1) oppløses i 180 volumdelere 93%ig fosforsyre. Separat blir 17 vektdeler difenyleter (komponent B, nr.

133035

60, tabell 1) oppløst i 34 vektdeler iseddik. Under røring helles sistnevnte oppløsning sammen med 45 vektdeler 40%ig vandig formaldehydoppløsning inn i oppløsningen av diazoforbindelse. Blandingen røres i 6,5 timer uten ytterligere varmetilførsel og hengesettes over natt. Det meget uklare råkondensat innføres i 1000 volumdeler vann, ekstraheres ved utrusting med eter og behandles med så mye aktivkull at man får et klart filtrat. Kondensatet opparbeides fra filtratet ved å tilsette sinkklorid og vanlig salt. Utbytte: 27 vektdeler (C 47,5%, N 8,1%, atomforhold: 20,6 : 3). Dette betyr at blandkondensatet har et overskudd på 7,6 gramatomer karbon pr. mol diazoforbindelse.

Kondensasjonsproduktet fremstilt ifølge eksemplene 123 og 124 gir trykkplater med god svertemottagelighet når de benyttes som beskrevet detaljert i eksemplene 1 til 35.

Eksempel 98

Man lager en blanding ut fra nedenstående komponenter som kondenseres som beskrevet i eksempel 58:

	a)	b)
4-diazo-difenylamin-3-karboksylsyre (indre salt) (diazo 12, indre salt, tabell 1)	5,5 vektdeler	11,0 vektdeler
86% fosforsyre	51,0 vektdeler	51,0 vektdeler
4,4'-bis-(metoksymetyl)-difenyleter (komponent B ₁ , nr. 41, tabell 1)	5,2 vektdeler	5,2 vektdeler

Råkondensatet innføres a) i 290 volumdeler metanol og b) i 370 volumdeler metanol, og de dannede fellingene vaskes a) med 80 volumdeler metanol og b) med tre ganger 100 volumdeler metanol, og tørkes.

Utbytte: a) 8 vektdeler (C 59,1 %, N 6,1 %, P 5,6 %, atomforhold: 34 : 3 : 1,25)

b) 6,8 vektdeler (C 63,5%, N 7,3%, P 3,3%, atomforhold: 30,4 : 3 : 0,61).

Av analyseresultatene ser man at diazoforbindelsen og den andre komponent foreligger i kondensatet i et forhold på ca. 1 : 1,5 (i tilfellet a) og ca. 1 : 1,24 (i tilfellet b).

Eksempel 99

15,42 vektdeler difenylamin-4-diazoniumsulfat (diazo 1, sulfat, tabell 1) oppløses i 100 volumdeler 96,5%ig fosforsyre

og 7,4 vektdeler dimetyloloksamid (komponent B₁, nr. 61, tabell 1), som tilsettes under omrøring i små porsjoner. Kondensasjonen gjennomføres i 24 timer ved romtemperatur. Kondensasjonsblandingen oppløses i 0,5 liter vann og 80 volumdeler 50%ig sinkkloridoppløsning tilsettes langsomt og dråpevis under røring ved 40°C. Etter avkjøling til +10°C frafiltreres fellingen under sug, oppløses igjen i 0,5 liter vann ved 50°C, produktet nyutfelles ved dråpevis tilsetning av sinkkloridoppløsning (45 volumdeler) og isoleres som tidligere beskrevet. Utbytte: 16,3 vektdeler. Ifølge analyse inneholder kondensasjonsproduktet 3 N-atomer pr. 10,6 C-atomer. (C 43,0%, N 14,2%). Diazo-homokondensatet ville ha et C : N-forhold lik 13 : 3.

Eksempel 100

30,9 vektdeler difenylamin-4-diazoniumsulfat (diazo 1, sulfat, tabell 1) (95%) og 14,4 vektdeler adipinsyre-diamid (komponent B, nr. 62, tabell 1) blandes, og blandingen oppløses i 200 volumdeler 90%ig metansulfonsyre. 6 vektdeler paraformaldehyd tilsettes under røring i løpet av 10 minutter og blandingen kondenseres i 24 timer ved romtemperatur. Råkondensatet oppløses i 750 volumdeler vann, 25 vektdeler sinkklorid (vannfritt) oppløses også, og sinkklorid-dobbeltsaltet av kondensasjonsproduktet utfelles ved å tilsette 10 volumdeler etanol og 100 volumdeler 36,5%ig saltsyre. Produktet frafiltreres, vaskes med 300 volumdel r 2 N vandig saltsyre og tørkes ved +35°C. Utbytte: 45,2 vektdeler. Ifølge analyse inneholder kondensasjonsproduktet ca. 0,5 mol syreamid pr. mol diazoforbindelse.

Eksempel 101

15,42 vektdeler difenylamin-4-diazoniumsulfat (diazo 1, sulfat, tabell 1) (95%) oppløses i 100 volumdeler metansulfonsyre (90%). 10,8 vektdeler finpulverisert dimetyloladipinsyre-diamid (komponent B₁, nr. 63, tabell 1) (94,7%) tilsettes i porsjoner under tilstrekkelig røring. Når den svake, spontane varmeutvikling har lagt seg, kondenseres massen i 25 timer ved romtemperatur. Råkondensatet oppløses i 500 volumdeler vann. Ved tilsetning av 80 volumdeler 50%ig sinkkloridoppløsning skiller kondensatet seg ut som en klebrig felling ved romtemperatur. Moderluten avdekanteres, fellingen oppløses i 500 volumdeler vann ved 50°C og utfelles på nytt etter avkjøling til +10°C ved

133035

tilsetning av 50 volumdeler 50%ig sinkkloridoppløsning. Produktet frafiltreres og tørkes under nedsatt trykk. Ifølge analysen inneholder kondensatet ca. 0,7 mol syréamid pr. mol diazoforbindelse.

Eksempel I02

4,47 vektdeler difenylamin-4-diazoniumfosfat (diazofosfat, tabell 1) (98,4%) oppløses i 60 volumdeler 92%ig fosforsyre. 4,85 vektdeler trimetylolcitramid (komponent B₁, nr. 64, tabell 1) (86,3%, resten vann) blir deretter tilsatt og blandingen kondensert i 45 timer ved romtemperatur. Kondensasjonsblandingen danner en klar oppløsning i vann og fortynnes med 30 volumdeler metanol, hvorefter blandingen røres ut i 500 volumdeler isopropanol. Det utfelte reaksjonsprodukt frafiltreres og tørkes under nedsatt trykk. Utbytte: 10,8 vektdeler. Ifølge analyse er forholdet N : C = 3 : 10,8 (C 28,8%, N 9,3%).

Eksempler I03 og I04

I disse eksempler vises det hvorledes to andre diazoforbindelser (nr. 13 og 14, tabell 1) kan kondenseres med komponent B₁ i et surt kondensasjonsmedium under dannelse av blandkondensater.

I begge eksempler oppløses diazoforbindelsene i kondensasjonsmediet i form av deres metallhalogenid-dobbeltsalter. Tørr luft gjennomdobles blandingen inntil hydrogenklorid ikke lenger drives ut. Deretter tilsettes den andre komponent og kondensasjonen gjennomføres ved romtemperatur i den angitte tid. Det dannes blandkondensater som gir klare oppløsninger i vann.

Hvis komponent B₁ innføres alene i kondensasjonsmediet, dannes et homokondensat av komponent B₁ under en kondensasjon som har samme varighet, hvilket homokondensat utskilles raskt fra kondensasjonsblandingen og ikke oppløses ved tilsetning av vann.

I følgende tabell er de angitte mengder og kondensasjonsvarigheten angitt:

	<u>Eksempel 103</u>	<u>Eksempel 104</u>
Kondensasjonsmedium:	90 % metansulfonsyre (10 volumdeler)	90 % metansulfonsyre (10 volumdeler)
Diazoforbindelse:	2,5-dimetoksy-4-(N-metyl-N-fenyl-merkaptacetilamino)-benzendiazoniumklorid + 1/2 mol sinkklorid (N 8,8 %) (0,95 vekt-deler)	4-[N-metyl-N-(β -fenyl-merkaptetoetyl)-amino]-benzen-diazoniumklorid + 1/2 mol tinntetra-klorid (N 6,3 %) (1,33 vektdeler)
Andre komponent:	1,4-bis-hydroksy-metylbenzen (0,14 vektdeler) (komponent B ₁ , nr. 38, tabell 1)	1,4-bis-hydroksy-metylbenzen (0,14 vektdeler) (komponent B ₁ , nr. 38, tabell 1)
Kondensasjonstid:	4 timer	4 timer

Eksempler 105-110

I hvert av de nedenstående eksempler oppløses 0,74 vekt-deler difenylamin-4-diazoniumsulfat (diazo 1, sulfat, tabell 1) (2,5 millimol) i så mye 90 %ig metansulfonsyre at man får en 5 volum-delers oppløsning. Den respektive andre komponent (2,5 millimol) blandes med 0,5 volumdeler 30 %ig vandig formaldehydoppløsning, blandingen oppvarmes i noen sekunder i dampbad og oppløses derpå i så lite organisk oppløsningsmiddel som mulig, om nødvendig under oppvarmning.

Halvparten av oppløsningen inneholdende den andre komponent innføres derpå, under omrøring, i den først fremstilte diazooppløsning (forsøksserie a). Den andre oppløsningshalvpart inneholdende den andre komponent tilsettes til 5 volumdeler 90 %ig metansulfonsyre (forsøksserie b - blindprøve). Etter henstand i ca. 20 timer bedømmes de resulterende reaksjonsblandinger først visuelt og behandles derpå videre.

133035

108

Oppløsninger av komponent B (sekundær komponent)

Eksempler:	I05	I06	I07	I08	I09	I10
p-toluensulfonsyreanilid (komponent B, nr. 65, tabell 1)	0,62 vekt-deler	-	-	-	-	-
p-toluensulfonsyreetyl- amid (komponent B, nr. 66, tabell 1)	-	0,5 vekt- deler	-	-	-	-
1,3-benzen-disulfonsyre- diamid (komponent B, nr. 67, tabell 1)	-	-	0,59 vekt- deler	-	-	-
fenyliourea (komponent B, nr. 68, tabell 1)	-	-	-	0,38 vekt- deler	-	-
fenylurea (komponent B, nr. 69, tabell 1)	-	-	-	-	0,34 vekt- deler	-
2-benzoylamino-1,4-di- etoksybenzen (komponent B, nr. 70, tabell 1)	-	-	-	-	-	0,68 vekt- deler
30 % vandig formaldehyd- oppløsning	0,5 volumdeler	0,5 volumdeler	0,5 volumdeler	0,5 volumdeler	0,5 volumdeler	0,5 vo- lumdeler
metanol	1,8 vekt- deler	0,9 vekt- deler	-	1,6 vekt- deler	1,1 vekt- deler	-
iseddik	-	-	2,0 vekt- deler	-	-	2,0 vekt- deler

Visuell bedømmelse av kondensasjonsblandinger

Eksempler:	I05	I06	I07	I08	I09	I10
<u>Forsøksserie a</u>						
etter 3 timer	klar	klar	nesten klar (var meget uklar)	klar	klar	klar
etter 20 timer	klar	klar	klar	klar	klar	klar
fortynnet med vann til 10 ganger utgangsmengden	mørkegul felling	svakt uklar	meget uklar	klar	meget uklar	svakt uklar
<u>Forsøksserie b</u>						
etter 3 timer	tett felling	klar	tykk flakfelling	klar	klar	klar
etter ca. 20 timer	tett felling	klar	tykk flakfelling	klar	klar	klar
fortynnet med vann til 10 ganger utgangsmengden	tett felling	oljeaktig felling	tykk flakfelling	klar, men blir uklar etter lang tids henstand	flakfelling	tykk felling

I09

133035

133035

II0

Kondensasjonsblandingene i forsøksserie b) fortynnes med vann og befries fra felling og uklarhet ved å tilsette noe aktivkull og filtrere. På denne måten får man klare oppløsninger som ikke danner felling når mettet NaCl-oppløsning eller sinkkloridoppløsning tilsettes.

Oppløsninger ifølge forsøksserie a) (eksempler I06 til II0) gjøres klare med aktivkull om nødvendig (eksempler I06, I07, I09 og II0) og blandes deretter med mettet, vanlig saltoppløsning og sinkklorid. De utfelte metallhalogenid-dobbeltsalter av kondensatene opparbeides, tørkes og analyseres.

Fellingen som dannes ifølge eksempel I05 oppløses i varmt vann, omfelles ved tilsetning av saltsyre, frafiltreres, tørkes og analyseres i denne form.

Ut fra de følgende analyseresultater kombinert med ovenstående visuelle observasjoner kan man anta at det dannet seg blandkondensater. Videre synes analyseresultatet å angi en viss delvis forsåpning av den andre komponent under kondenseringen, i enkelte tilfeller.

Analyseresultater

Eksempler	I05	I06	I07	I08	I09	I10
C	60,2 %	41,0 %	33,7 %	42,2 %	27,1 %	39,5 %
N	9,8 %	9,7 %	8,6 %	12,4 %	6,9 %	7,8 %
ND	3,47 %	5,06 %	4,31 %	6,11 %	3,16 %	-
<u>Atomforhold</u>						
C	40,2	18,9	18,3	16,2	20,0	17,7
N	5,65	3,83	4,0	4,06	4,36	3,0
ND	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	-

133035

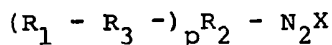
Eksempel III

15,5 vektdeler difenylamin-4-diazoniumsulfat (diazot 1, sulfat, tabell 1) oppløses i 100 volumdeler 80%ig svovelsyre. Under røring tilsettes en blanding av 6,9 vektdeler 2-fenoksyetanol (komponent B, nr. 18, tabell 1), 14,8 vektdeler 50%ig vandig glykoxylsyreoppløsning og 2 volumdeler iseddik som helles over oppløsningen, hvorved temperaturen stiger raskt til 58°C. Ved avkjøling reduseres temperaturen til 40°C i løpet av 4 minutter. Deretter avkjøles den til romtemperatur, røres i 5 timer ved romtemperatur og henettes over natt. Det dannes en klar kondensasjonsblanding. Ved tilsetning av 350 volumdeler vann felles et produkt ut som frasuges, vaskes omhyggelig med vann og tørkes. Man har 21,1 vektdeler grønn-bunt pulver som er praktisk talt uoppløselig i vandige oppløsninger og i organiske oppløsningsmidler. (C 56,0%, N 7,0%, atomforhold: 28 : 3).

Siden det ved kondensasjon av fenoksyetanol med glykoxylsyre under de angitte betingelser dannes et kondensat med relativt god vannoppløselighet, som i form av polysyre har utfellende virkning på diazoniumsalter, er det ikke umulig at det isolerte produktet også inneholder en slik felling.

Patentkrav.

1. Kondensasjonsprodukt av en aromatisk diazoniumforbindelse, til anvendelse som lysfølsomt stoff i kopieringsmaterial, k a r a k t e r i s e r t v e d at det består av enheter av de generelle typer $A-N_2X$ og B i gjennomsnittlig molforhold mellom 1 : 0,01 og 1 : 50, som er forbundet ved hjelp av toverdige, fra en kondenserbar karbonylforbindelse utledet mellomledd, idet enhetene $A-N_2X$ er utledet av minst en forbindelse med den generelle formel



hvor

X betegner et anion av diazoniumsaltet,

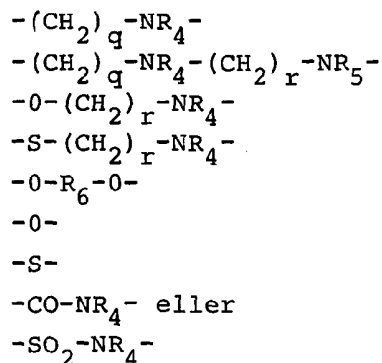
p betyr 1, 2 eller 3,

R_1 betyr en iso- eller heterocyklisk aromatisk gruppe, som har minst en kondenserbar stilling,

R_2 betyr en arylengruppe av benzen- eller naftalenserien,

R_3 betyr en enkelbinding eller en av gruppene

133035



hvor

q betegner et tall på 0, 1, 2, 3, 4 eller 5,

r betyr 2, 3, 4 eller 5,

R_4 betyr hydrogen, en alkylgruppe med 1-5 karbonatomer, en aralkylgruppe med 7-12 karbonatomer eller en arylgruppe med 6-12 karbonatomer,

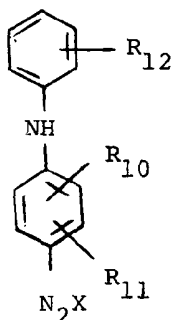
R_5 betyr hydrogen eller en alkylgruppe med 1-5 karbonatomer,

R_6 betyr en arylengruppe med 6-12 karbonatomer,

og enhetene B er utledet fra minst en av følgende forbindelser: aromatiske aminer, fenoler, tiofenoler, fenoleter, aromatiske tioetre, aromatiske hydrokarboner, aromatiske heterocykliske forbindelser eller organiske syreamider, idet disse forbindelser fri for diazoniumgrupper og i surt medium ved minst en stilling i sitt molekyl er i stand til å kondensere med aktiv karbonylforbindelse.

2. Kondensasjonsprodukt ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder gjennomsnittlig 0,1 til 20 enheter B på hver enhet $\text{A-N}_2\text{X}$.

3. Kondensasjonsprodukt ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at enhetene $\text{A-N}_2\text{X}$ er utledet fra en forbindelse med den generelle formel



133035

hvor

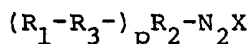
R_{10} , R_{11} og R_{12} betyr hydrogen, halogen, alkylgrupper med 1 - 3 karbonatomer eller alkoksygrupper med 1 - 5 karbonatomer og

X betyr anionene av diazoniumsaltet.

4. Kondensasjonsprodukt ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at de fra en kondenserbar karbonylforbindelse utledede mellomledd utgjøres av metylengrupper.

5. Kondensasjonsprodukt ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at enhetene B er utledet fra en difenyleter, difenylsulfid, difenyl eller difenylmetan.

6. Fremgangsmåte for fremstilling av et kondensasjonsprodukt ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man omsetter minst en forbindelse med formelen



hvor inngående symboler har tidligere angitte betydning og minst en forbindelse B i nærvær av en kondenserbar karbonylforbindelse i sterkt surt medium.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at man som kondensasjonsmedium anvender en konsentrert syre.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at man som kondensasjonsmedium anvender fosforsyre, metansulfonsyre eller svovelsyre i en konsentrasjon på 70 - 100 vekt-%.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at kondensasjonen gjennomføres i temperaturområdet fra 10 til 50°C.

10. Fremgangsmåte ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at man som kondenserbar karbonylforbindelse anvender formaldehyd.