

PCT

ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюро



МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ
С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(51) Международная классификация изобретения³: G03C 1/72, 1/733; C07D 271/04, 213/50, 215/14, 215/18, 239/28, 239/30, 239/32, 239/34, 239/42	A1	(11) Номер международной публикации: WO 82/02258 (43) Дата международной публикации: 8 июля 1982 (08.07.82)
(21) Номер международной заявки: PCT/SU81/00079 (22) Дата международной подачи: 25 декабря 1981 (25.12.81) (31) Номера приоритетных заявок: 3217542/23, 3217543/23, 3217544/23, 3217545/23 (32) Даты приоритета: 26 декабря 1980 (26.12.80), 26 декабря 1980 (26.12.80), 26 декабря 1980 (26.12.80), 26 декабря 1980 (26.12.80) (33) Страна приоритета: SU (71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме US): ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ АКАДЕМИИ НАУК СССР [SU/SU]; п/о Черногловка 142432, Московской обл., Ногинского р-на (SU) [INSTITUT KHIMICHESKOI FIZIKI AKADEMI NAUK SSSR, p/o Chernogolovka (SU)]. (72) Изобретатели, и (75) Изобретатели/Заявители (только для US): ЭМАНУЭЛЬ Николай Маркович [SU/SU]; Москва 117334,		Воробьевское шоссе, д. 26, кв. 44 (SU) [EMANUEL, Nikolai Markovich, Moscow (SU)]. КАРЦЕВ Виктор Георгиевич [SU/SU]; пос. Черногловка 142432, Московской обл., ул. Центральная, д. 10а, кв. 53 (SU) [KARTSEV, Viktor Georgievich, Chernogolovka (SU)]. ПОКИДОВА Тамара Сергеевна [SU/SU]; пос. Черногловка 142432, Московской обл., пр. Строителей, д. 6, кв. 15 (SU) [POKIDOVA, Tamara Sergeevna, Chernogolovka (SU)]. КИРКОВСКИЙ Леонид Иванович [SU/SU]; Черногловка 142432, Московской обл., ул. Первая, д. 12, кв. 19 (SU) [KIRKOVSKY, Leonid Ivanovich, Chernogolovka (SU)]. (74) Агент: ТОРГОВО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПАЛАТА СССР [SU/SU]; Москва 103012, ул. Куйбышева, д. 5/2 (SU) [USSR CHAMBER OF COMMERCE AND INDUSTRY, Moscow (SU)]. (81) Указанные государства: AT, CH, DE, JP, NL, SE, US Опубликована С отчетом о международном поиске С измененной формулой изобретения
(54) Title: α-DIAZOACETYL DERIVATIVES OF AROMATIC HETEROCYCLIC NITRIDES AND LIGHT-SENSITIVE MATERIAL (54) Название изобретения: α-ДИАЗОАЦЕТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ И СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ (57) Abstract: α-diazoacetyl derivatives of aromatic heterocyclic nitrides of the general formula (1): $\text{Het} - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CHN}_2$having light-sensitive properties. Light-sensitive materials of which polycrystalline layers include an α-diazoacetyl derivative of the aromatic heterocyclic nitride of the formula (1). (57) Аннотация: α-диазаацетильные производные ароматических гетероциклов общей формулы (1): $\text{Het} - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CHN}_2$проявляющие светочувствительные свойства. Светочувствительные материалы, поликристаллический светочувствительный слой которых включает α-диазаацетильное производное ароматических азотистых гетероциклов формулы (1).		

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ:

AT Австрия	GB Великобритания	NL Нидерланды
AU Австралия	HU Венгрия	NO Норвегия
BB Барбадос	IT Италия	RO Румыния
BE Бельгия	JP Япония	SD Судан
BG Болгария	KP Корейская Народно-Демократическая Республика	SE Швеция
BR Бразилия	KR Корейская Республика	SN Сенегал
CF Центральноафриканская Республика	LI Лихтенштейн	SU Советский Союз
CG Конго	LK Шри Ланка	TD Чад
CH Швейцария	LU Люксембург	TG Того
CM Камерун	MC Монако	US Соединенные Штаты Америки
DE Федеративная Республика Германии	MG Мадагаскар	
DK Дания	ML Мали	
FI Финляндия	MR Мавритания	
FR Франция	MW Малави	
GA Габон		

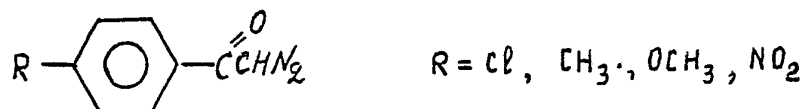
α -ДИАЗОАЦЕТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ И СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ

Область техники

Настоящее изобретение относится к новым химическим соединениям, а именно, к α -диазоацетильным производным ароматических азотистых гетероциклов, а также к светочувствительному материалу, выполненному на основе названных новых соединений.

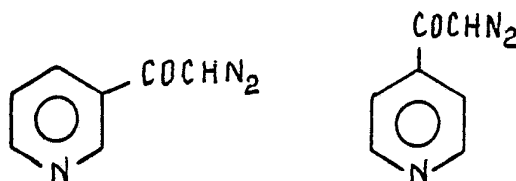
Предшествующий уровень техники

Структурными аналогами предлагаемых соединений можно считать диазоацетофеноны



Кроме того, структурными аналогами предлагаемых новых соединений можно считать:

β и γ -диазоацетилпиридины формулы:



Светочувствительными свойствами приведенные структурные аналоги не обладают, некоторые из них использовались ранее для изучения химической реакционной способности диазокарбонильной группы. Из известных веществ, проявляющих светочувствительность, следует указать, например, diazotipные соединения, спиропираны, производные триарилметановых красителей (М.В.Алфимов, О.Б.Якушева "Успехи научной фотографии" Москва, "Наука", 1978 год, см. том XIX, стр.152).

Однако, известные светочувствительные соединения имеют ряд недостатков. Например, diazotipные соединения, чувствительные только к ультрафиолетовому свету, образуют скрытое изображение, требующее процесса аммиачного проявления. Окрашенная форма спиропиранов со

- 2 -

временем обеспечивается - наибольший полупериод выцветания окраски в темноте составляет ~30 часов, что делает невозможным длительное хранение записанной на их основе информации.

5 Известны производные сиднона, например, 4-бром-3-(3-пиридил)-сиднон используемые в актинометрах для индикации рентгеновского излучения. (Авторское свидетельство ЧССР I72686, кл. G03C I/72 опубликован. 1979 г.).

10 Известно применение твердого раствора 1,3,3-триметил-6'-нитро-спиропирана в этилцеллюлозе в актинометрах УФ-излучения. (Ахалкаци Э.Г. и др. "О применении фотохромных веществ в качестве актинометров" сообщение АН Грузинской ССР, 1969 г., т.55, стр.81-84).

15 Использование названного соединения обеспечивает высокую скорость измерений и хорошую воспроизводимость. Однако, время фотометрирования не должно превышать 40 сек. после окончания экспонирования актинометра из-за значительной скорости темнового обеспечения последнего.

20 Среди веществ, проявляющих светочувствительные свойства в поликристаллических слоях, видимое изображение на которых развивается непосредственно в процессе экспонирования, не требуя последующего проявления, известно использование салицилиденанилинов (анилов) в 25 качестве светочувствительного поликристаллического компонента в материалах для записи оптической информации с помощью лазера или другого источника УФ-излучения. (В.А.Барачевский, Г.И.Лашков, В.А.Цехольский "Фотохромизм и его применение", изд.Химия, Москва, 1977, стр.35-36, II6; P.S. do et Appl. Optics, 30 1974, I3, 816-865; В.А.Барачевский, ЭВХО, 1974, XIX, 4,427).

35 Светочувствительные материалы с использованием анилов представляют собой поликристаллические слои, матрицированные двумя прозрачными подложками (например, кварцевыми стеклами) с толщиной поликристалличе-

BAD ORIGINAL



- 3 -

ского слоя 1,8-2,2 мк. Запись информации осуществляют лучем лазера и получают оранжевое изображение на желтом фоне. Спектральная светочувствительность указанных анилов, рассчитана по формуле

$$H_{\lambda} = \frac{1,2 \cdot 10^9}{y_{AB} \epsilon_{\lambda_A} \cdot \lambda_A} \quad \text{где:}$$

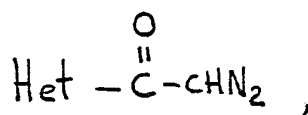
- 5 H_{λ} - экспозиционная доза облучения, необходимая для получения изображения с оптической плотностью $D_B = 0,2$;
- y_{AB} - квантовый выход образования окрашенного продукта;
- 10 ϵ_{λ_A} - коэффициент экстинкции исходной формы при длине волны;
- λ_A - длина волны активирующего излучения.

По известным данным спектральная светочувствительность салицилиденанилинов составляет $H \sim 0,6 \text{ Дж/см}^2$.

- 15 Существенным недостатком указанных светочувствительных материалов является обратимость процесса окрашивания - наибольший полупериод выцветания окраски в темноте составляет ~ 30 часов, причем обесцвечивание окрашенной формы значительно ускоряется на свету, что
- 20 существенно ограничивает время хранения и использования записанной информации.

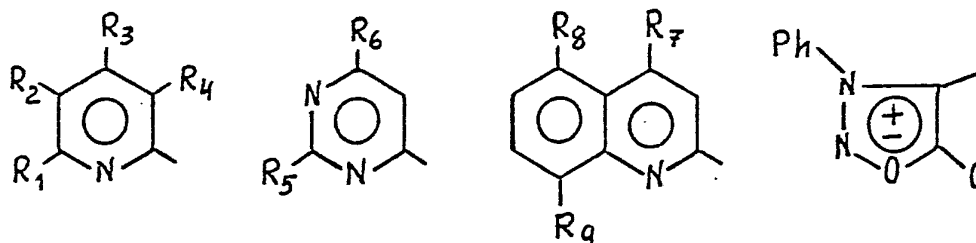
- В основу настоящего изобретения положена задача создать новые соединения, обладающие светочувствительностью как в ультрафиолетовой, так и в видимой
- 25 областях спектра, на основе которого стало бы возможно создать бессеребряные светочувствительные материалы, обеспечивающие получение стабильных, высококонтрастных изображений.

- Указанная задача решается созданием α -диазо-
- 30 ацетильных производных ароматических азотистых гетероциклов, имеющих, согласно настоящему изобретению, общую формулу:



- 4 -

где Het представляет собой



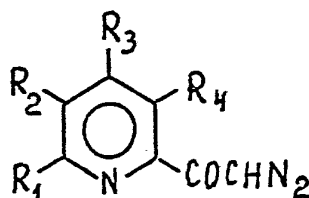
в которых R_1, R_2, R_3, R_4 - представляют собой атом водорода или группы $\text{NO}_2, \text{COCH}_2$, R_5 и R_6 - могут иметь одинаковые или различные значения и представ-

5. ляют собой атом хлора, группы $\text{OH}, \text{NH}_2, \text{OCH}_3$, N - пиперидил, NHNHPh , N=NPh , OPh , 8-меркаптохинолил, 2-меркаптохинолил;

R_7, R_8 и R_9 - могут иметь одинаковые или различные значения и представляют собой атом водорода, группы

10 CH_3, NO_2 .

Названные новые соединения обладают светочувствительностью. Согласно настоящему изобретению, целесообразно использование α -дiazоацетильных производных ароматических азотистых гетероциклов, имеющих формулу:



15 в которой при R_3 - представляющем собой $\text{CONH}_2, R_1 = R_2 = R_4 = \text{H}$;

при $R_1 = R_3$ - представляющем собой $\text{COCHN}_2, R_2 = R_4 = \text{H}$;

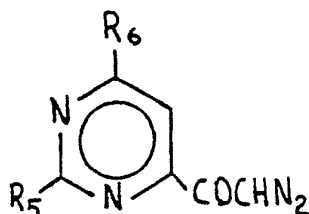
или при R_1 - представляющем собой CONH_2 ,

20 R_4 - представляющем собой группы $\text{NO}_2, R_2 = R_3 = \text{H}$, которые проявляют чувствительность в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

Кроме того, согласно настоящему изобретению, целесообразно использование α -дiazоацетильных производных ароматических азотистых гетероциклов, имеющих фор-

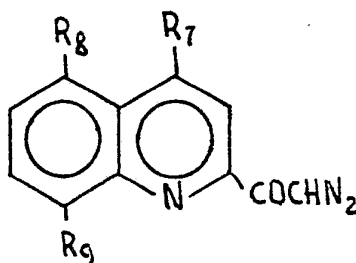
- 5 -

мулу:



в которой при R₅, представляющем собой атом хлора, R₆ - атом хлора, группа OCH₃, NH-NHPh, N=NPh, OPh, N-пиперидил, 8-меркаптохинолил, 2-меркаптохинолил, а при R₅=R₆ заместители R₅ и R₆ представляют собой группу OH или NH₂, и проявляющих светочувствительные свойства в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

Далее, согласно настоящему изобретению, целесообразно использование α -дiazоацетильных производных ароматических азотистых гетероциклов, имеющих формулу:

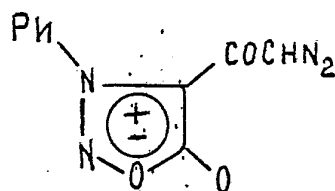


в которой R₇=R₈=R₉ и представляют собой атом водорода; при R₉ - представляющем собой группу NO₂, R₇=R₈ и представляют собой атом водорода; при R₈ - представляющем собой группу NO₂, R₇=R₉ и представляют собой атом водорода; при R₇ - представляющем собой группу NO₂ или CH₃, R₈=R₉ и представляют собой атом водорода, обладающих светочувствительностью, как в ультрафиолетовой, так и в видимой областях спектра.

Кроме того, целесообразно, согласно настоящему изобретению, использование 3-фенил-4-дiazоацетилсид-

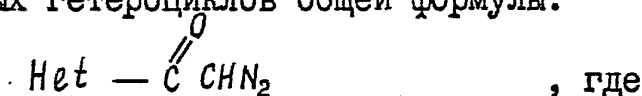
- 6 -

нона формулы:

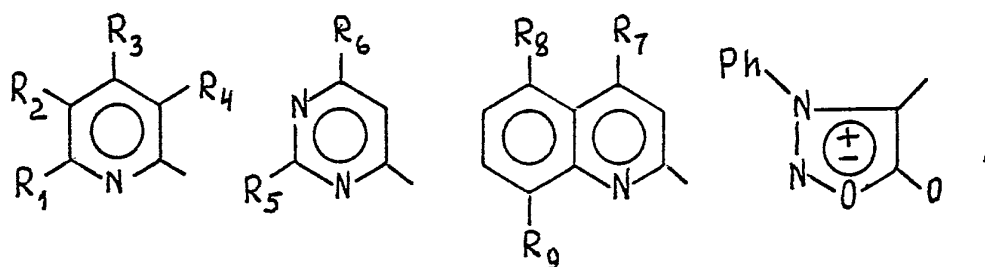


проявляющего светочувствительность как и в ультрафиолетовой, так и в видимой областях спектра, образуя желто-окрашенную форму при фототрансформации.

- 5 Для получения стабильного, контрастного изображения, согласно настоящему изобретению, получен светочувствительный материал, состоящий из подложки и светочувствительного поликристаллического слоя, образованного α -дiazоацетильным производным ароматических азотистых гетероциклов общей формулы:
- 10



Het представляет собой

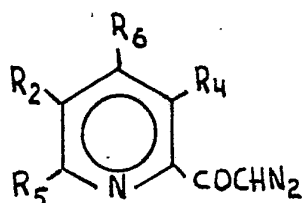


- в которых R_1, R_2, R_3, R_4 представляют собой атом водорода или группы $\text{NO}_2, \text{COCHN}_2$; R_5 и R_6 - могут иметь одинаковые или различные значения и представляют собой атом хлора, группы $\text{OH}, \text{NH}_2, \text{OCH}_3, \text{N-пиперидил}, \text{NHNHPh}, \text{N=NPh}, \text{OPh}$, 8-меркаптохинолил, 2-меркаптохинолил;
- 15 R_7, R_8 и R_9 - могут иметь одинаковые или различные значения и представляют собой атом водорода, группы
- 20

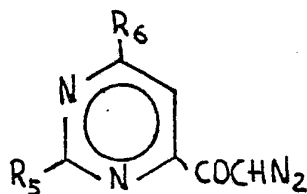
- 7 -

CH₃, NO₂.

- Для записи информации с помощью лазеров или другого источника излучения, и образования контрастных изображений (синие или коричневые изображения на слабо-желтом фоне) используют, согласно настоящему изобретению, светочувствительный материал, поликристаллический светочувствительный слой которого образован α -диазоацетильными производными ароматических азотистых гетероциклов формулы:



- 10 в которой при R₃ - представляющем собой COCH N₂,
 R₁=R₂=R₄=H;
 при R₁=R₃ - представляющем собой COCH N₂, R₂=R₄=H;
 или при R₁ - представляющем собой COCH N₂, R₄ - представляющем собой группу NO₂, R₂=R₃=H.
- 15 Для записи информации с помощью лазеров или другого источника излучения, а также повышения контрастности и стабильности получаемых изображений используют, согласно настоящему изобретению, светочувствительный материал, светочувствительный поликристаллический
- 20 слой которого образован α -диазоацетильными производными ароматических азотистых гетероциклов формулы:



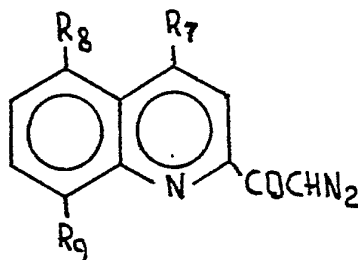
в которой

- при R₅ - представляющем атом хлора,
 R₆ - представляет атом хлора, группу OCH₃, NH-NHPh,
 25 N=NPh, OPh, N-пиперидил, 8-меркаптохинолил,
 2-меркаптохинолил,

- 8 -

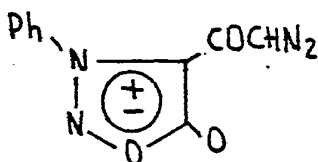
а при $R_5=R_6$ заместители R_5 и R_6 представляют собой группу OH или NH_2 .

Для записи оптической информации с помощью лазеров, источников УФ-излучения и видимого излучения ($\lambda \sim 450$ нм) с получением стабильных, контрастных изображений используют, согласно настоящему изобретению, светочувствительный материал, светочувствительный поликристаллический слой которого образован α -диазоацетильными производными ароматических азотистых гетероциклов формулы:



- 10 в которой $R_7=R_8=R_9$ и представляют собой атом водорода, при R_9 - представляющем собой группу NO_2 ,
 $R_7=R_9$ и представляют собой атом водорода;
 при R_7 - представляющем собой группу NO_2 или CH_3 ,
 $R_8=R_9$ и представляют собой атом водорода.

- 15 Для создания актинометров для индикации рентгеновского излучения и расширения диапазона измеряемых доз УФ-излучения используют светочувствительный материал, светочувствительный поликристаллический слой которого образован 3-фенил-4-диазоацетилсидноном формулы:



- 20 Новые α -диазоацетильные производные ароматических азотистых гетероциклов, согласно настоящему изобретению, нанесенные на подложку позволяют получать изображения стабильные в темноте. Как показали экспериментальные данные, падение контрастности изображе-



- 9 -

ний в темноте в течение 6 месяцев не наблюдалось. При работе с полученным изображением на рассеянном дневном свете полупериод ослабления контрастности составляет 2-40 дней, в зависимости от структуры соединения, что позволяет использовать записанную информацию длительное время без заметного снижения её качества. По сравнению с изображениями, получаемыми на основе анилов (оранжевые изображения на желтом фоне), материалы на основе предлагаемых соединений позволяют получать более контрастные изображения (ярко-коричневые или темно-фиолетовые изображения на слабозеленом фоне), удобные для прочтения информации. Светочувствительность материалов, согласно изобретению составляет $H_{\lambda} \sim 0,1 \text{ Дж/см}^2$ (при $\lambda = 300 \text{ нм}$), то есть в 6 раз выше, чем у аналогов на основе анилов.

Таким образом сравнение данных проведенных исследований по предлагаемым светочувствительным соединениям с данными по известным бессеребряным светочувствительным материалам (М.В.Алфимов, О.Б.Якушева "Успехи научной фотографии", XIX, Изд. "Наука", Москва, 1978, стр.154) позволяет выделить ряд преимуществ предлагаемых соединений.

I. Отсутствие процесса проявления в противоположность диазотипным, везикулярным, фотополимеризационным, свободно-радикальным, фотодеформационным, фото-термополимеризационным, люминесцентным материалам, а также светочувствительным полимерам, материалам с физическим проявлением и хромированным коллоидам. Проявления не требуют только фотохромные и цианотипные материалы, однако:

II. Материалы со светочувствительным слоем на основе предлагаемых соединений по сравнению с фотохромным и диазотипным материалами обладают большей энергетической светочувствительностью (до $5 \cdot 0,1 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/см}^2$ при $5 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/см}^2$ у фотохромных и ещё меньшей у цианотипных материалов). По энергетической светочувствительности

- 10 -

сти предлагаемые соединения превосходят также визи-
кулярные, фотополимеризационные, свободнорадикальные,
фотодеформационные, люминесцентные материалы, свето-
чувствительные полимеры, хромированные коллоиды, а
5 также материалы с физическим проявлением, кроме то-
го:

III. Материалы на основе предлагаемых светочувстви-
тельных соединений превосходят по разрешающей способ-
ности диазотипные, везикулярные, фотополимеризацион-
ные, фотодеформационные, фототермополимеризационные,
10 люминесцентные материалы, а также светочувствительные
полимеры и материалы с физическим проявлением, кроме
того:

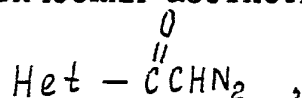
IV. По сравнению с фотохромными материалами, для
15 которых характерно обесцвечивание окрашенной формы со
временем, изображения, полученные с помощью предлага-
емых соединений, не обесцвечиваются, наконец:

V. Предлагаемые соединения по области спектраль-
ной чувствительности в длинноволновой области превос-
20 ходят негативные светочувствительные полимеры, фото-
деформационные, фототермополимеризационные, цианотип-
ные и люминесцентные светочувствительные соединения
(см. также: М.В.Алфимов, О.Б.Якушева, "Успехи науч-
ной фотографии", XIX, Изд. "Наука", Москва, 1978 г.,
25 стр.157-164).

Таким образом, по комплексу фотографических харак-
теристик предлагаемые светочувствительные соединения
превосходят различные классы известных химических бес-
серебряных светочувствительных систем.

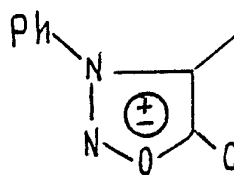
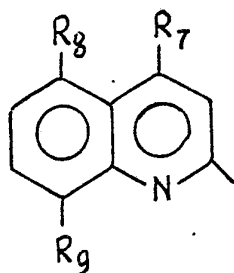
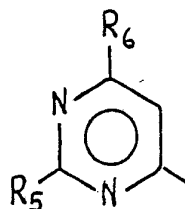
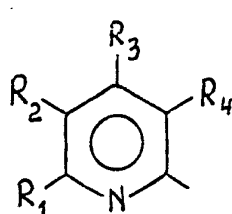
30 Лучший вариант осуществления изобретения

Предлагаемые в настоящем изобретении соединения
являются новыми, в литературе они не описаны; как
указывалось выше, эти обладающие светочувствительно-
стью соединения представляют собой α -дiazоцетильные
35 производные ароматических азотистых гетероциклов об-
щей формулы:



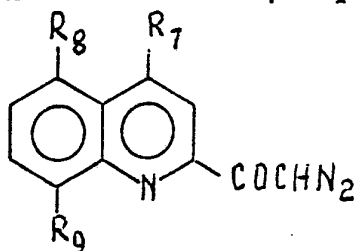
- II -

где *Het* представляет собой:



5. в которых R_1 , R_2 , R_3 и R_4 представляют собой атом водорода или группы NO_2 , COCHN_2 , R_5 и R_6 - могут иметь одинаковые или различные значения и представляют собой атом хлора, группы OH , NH_2 , OCH_3 , N -пиперидил, NHNHPh , $\text{N}=\text{NPh}$, OPh , 8-меркаптохинолил, 2- меркаптохинолил; R_7 , R_8 и R_9 - могут иметь одинаковые или различные значения и представляют собой атом водорода, группы CH_3 , NO_2 .

10. Соединения, предлагаемые в настоящем изобретении, могут быть получены известными способами, так например, 2-диазоацетилхинолины общей формулы:



15. в которой $R_7=R_8=R_9$ и представляют собой атом водорода, при R_9 представляющем собой группу NO_2 $R_7=R_8$ и представляют собой атом водорода;

- 12 -

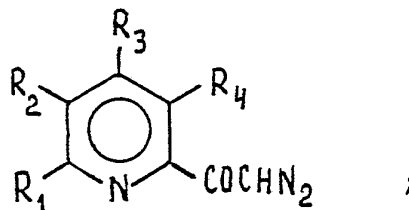
при R_8 - представляющем собой группу NO_2

$R_7=R_9$ и представляют собой атом водорода;

при R_7 представляющем собой группу NO_2 или CH_3

$R_8=R_9$ и представляют собой атом водорода,

5 а так же производные 2-диазоацетилпиридина общей формулы:



в которой при R_3 - представляющем собой COCHN_2 ,

$R_1=R_2=R_4=\text{H}$; при $R_1=R_3$ - представляющих собой COCHN_2 ,

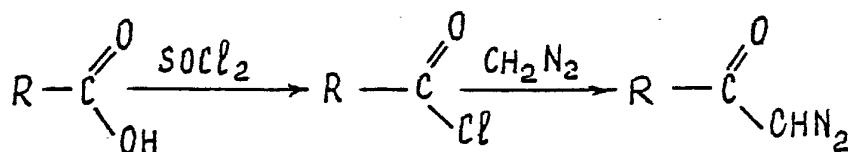
$R_2=R_4=\text{H}$; или при R_1 - представляющем собой

10 COCHN_2 , R_4 - представляющем собой группу NO_2 , $R_2=R_3=\text{H}$; могут быть получены, согласно способу

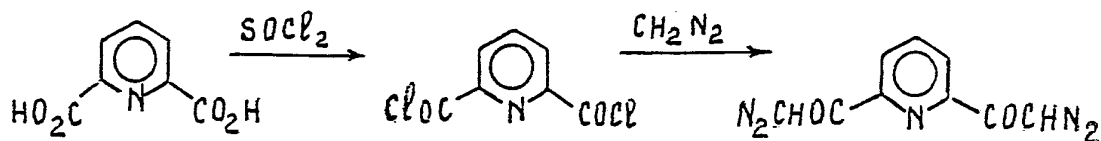
получения α -дiazокетон, применяемому при получении

например, α -дiazоацетофенонов (см. *Preparation organischen Chemie, Vol. Chemie Weinheim* 1944, 359).

Общая схема способа получения следующая:



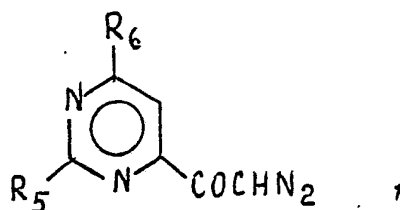
15 Для синтеза бисдiazоацетилпиридинов и трис-дiazо-ацетилпиридинов исходят из соответствующих бис- и три-карбоновых кислот, например:



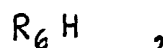
- 13 -

Синтезы исходных пиридилзамещенных карбоновых кислот осуществляют по известным методикам (см., *A.W. Siggel S.M. Mc Elvain J. Am Chem*, 57, 1135 (1935)).

Предлагаемые производные 2-диазоацетилпиридина и 2-диазоацетилхинолины отличаются от известных аналогов не только по строению: в отличие от известных производных диазоацетилпиридина и диазоацетофенонов они проявляют новое, не известное ранее для аналогичных соединений свойство - светочувствительность в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Соединения, отвечающие формуле (I), а именно производные 6-диазоацетилпиримидина общей формулы,



в которой при R_5 - атом хлора
 R_6 - атом хлора, группа OCH_3 ,
 N - пиперидил, 8-меркаптохинолил, 2-меркаптохинолил,
 а при $R_5 = R_6$ - представляют собой группу OH или NH_2
 могут быть получены также известными методами (см. патент США 4025515, кл.260-256.4, опубликован 1977 г.)
 путем взаимодействия 2,4-дихлор-6-диазоацетилпиримидина с нуклеофильными реагентами общей формулы:

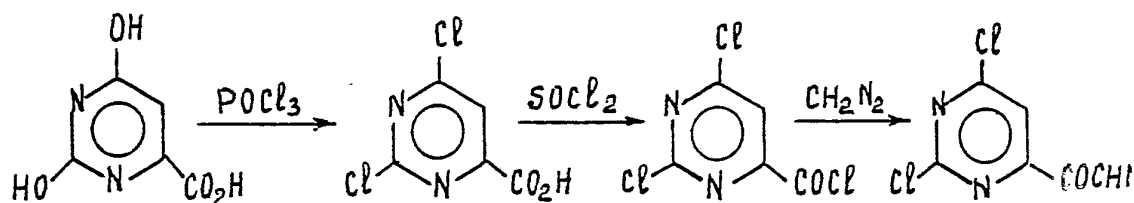


в которой R_6 имеет значение аналогичное указанному выше, в среде органического растворителя (например, метанола) или без него в 2-5 кратном избытке нуклеофильного реагента в присутствии 2-3 кратного избытка триэтиламина (или без него) при температуре от 0 до 80°C в течение времени от 30 мин до 10 часов в зависимости

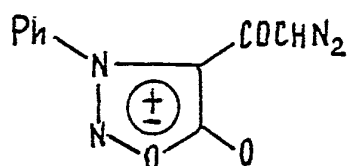
- I4 -

от конкретной реакции с последующим выделением целевого продукта известными приемами.

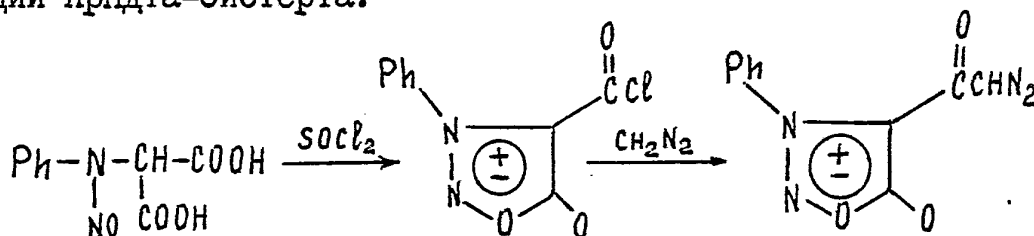
2,4-дихлор-6-диазоацетилпиримидин получают путем проведения следующих последовательных превращений из доступной оротовой кислоты:



Далее, предлагаемый в настоящем изобретении 3-фенил-4-диазоацетилсиднон имеющий формулу:



может быть получен по известному способу синтеза сиднонов с последующим превращением в диазокетон по реакции Арндта-Эйстерта:



Согласно настоящему изобретению, наиболее целесообразным по технике-экономическим показателям является использование предлагаемых новых веществ в качестве светочувствительных компонентов в материалах для записи оптической информации с помощью источников УФ-излучения и видимого излучения ($\lambda \leq 450\text{nm}$).

В качестве подложки в предлагаемых светочувствительных материалах возможно использовать любые, используемые обычно для этих целей материалы, например, бумагу, пленки, дерево и т.д.

- 15 -

Предлагаемые светочувствительные материалы с поликристаллическим слоем на основе предлагаемых новых соединений обладают рядом преимуществ по сравнению с известными:

5 1. Предлагаемые новые соединения позволяют получать изображения стабильные в темноте. Как показали экспериментальные данные, падение контрастности изображений в темноте в течение 6 месяцев не наблюдалось. При работе с полученным изображением на рассеянном дневном свете полупериод ослабления контрастности составляет в среднем от 2 до 40 дней, что позволяет использовать записанную информацию длительное время без заметного снижения её качества.

10 2. По сравнению с изображениями, получаемыми на основе анилов (оранжевые изображения на желтом фоне), материалы (на основе предлагаемых соединений) позволяют получать более контрастные изображения – коричневые или сине-фиолетовые изображения на слабожелтом фоне, удобные для прочтения информации.

20 3. Светочувствительность материалов на основе 6-диазоацетилпиримидинов составляет $H_{\lambda} = 0,2-0,4 \text{ Дж/см}^2$ (при $\lambda = 300-350 \text{ нм}$), т.е. в 1,5-2 раза выше, чем у аналогов на основе анилов; светочувствительность материалов на основе 2-диазоацетилхинолинов составляет
25 $H_{\lambda} \sim 0,1 \text{ Дж/см}^2$ (при $\lambda = 300 \text{ нм}$), т.е. в 6 раз выше, чем у аналогов на основе анилов; светочувствительность материалов на основе производных 2-диазоацетилпиридина составляет $H_{\lambda} = 0,2-0,4 \text{ Дж/см}^2$ (при $\lambda = 300-350 \text{ нм}$), т.е. в 1,5-2 раза выше, чем у аналогов на основе анилов.
30 лов.

Следует отметить, что использование светочувствительных материалов на кварцевых подложках, описанных в литературе, ограничивает их применение для записи графической информации, например, в графопостроителях, записей спектров и пр., что связано с неудобством работы с ними и хранение.



- 16 -

Исследования материалов на основе прилагаемых соединений с использованием других подложек, например, бумаги, пластин Силуфол УУ-254, показали работоспособность этих материалов для записи информации с помощью лазеров или других источников УФ-излучения, а также видимого излучения.

Опытами, проведенными нами, доказано, что наиболее целесообразным по технико-экономическим показателям является использование предлагаемого 3-фенил-4-диазоацетилсиднона в качестве светочувствительного компонента в актинометрах УФ-излучения, представляющих большой практический интерес для настройки оптических приборов, фокусировки излучения различных источников, определения пространственного распределения интенсивности излучения лазеров, а также для других случаев визуализации УФ-излучения.

Существенным преимуществом актинометров на основе предложенного светочувствительного 3-фенил-4-диазоацетилсиднона является небольшая скорость процесса обесцвечивания, что позволяет увеличить промежуток времени фотометрирования (не менее 6 месяцев при хранении в темноте).

Кроме того, важным преимуществом использования светочувствительных свойств 3-фенил-4-диазоацетилсиднона в актинометрах является более широкий диапазон измеряемых доз УФ-излучения - от $1 \cdot 10^{-1}$ до 20 дж/см^2 . При этом предлагаемое вещество позволяет регистрировать существенно большие дозы УФ-излучения, что не обеспечивает актинометр на основе известного спиропирана.

Определение интегральной светочувствительности предлагаемых веществ проводилось по следующей методике:

а) Получение светочувствительного слоя
Светочувствительные слои получали нанесением раствора соответствующего диазокетона в хлороформе на баритованную бумагу с последующим испарением растворителя.

- 17 -

б) Экспонирование светочувствительного слоя

Экспонирование светочувствительных слоев осуществляли полным потоком лампы, интегральная мощность излучения которой в плоскости экспозиции составляла $1,3 \times 10^{-2}$ Вт/см². Ослабление светового потока осуществляли секторным электрическим затвором, коэффициенты пропускания которого образуют ряд геометрической прогрессии с модулем $1/2$. В результате получали набор семи полей.

в) Измерение оптической плотности отдельных полей

производили на отечественных денситометрах и денситометре RD-519 (фирма *Masbeth*, Англия) с использованием соответствующих светофильтров при измерении окрашенных образцов. Данные по эффекту воздействия различных доз излучения на светочувствительные слои анализировали по характеристическим кривым (D от $\lg H$, где H - экспозиционная доза излучения в Дж/см², равная произведению мощности потока - E на соответствующее время экспозиции - τ). Так как ни в одном из случаев не достигнуты оптические плотности изображения $D = 1$, для оценки светочувствительности использован критерий $D = 0,2$ (над вуалью). Данные по интегральной светочувствительности приведены в таблицах I-3.

Определение спектральной чувствительности проводили на спектросенситометре ФСР-9 с кварцевой оптикой и ртутно-кварцевой лампой в качестве источника УФ-излучения. Оптические плотности полученных изображений оценены полуколичественно сравнением с известными плотностями изображений полей, полученных при интегральной сенситометрии. Однако, интенсивности отдельных линий в спектре ртутной лампы отличаются, поэтому данные по плотностям изображений были приведены к единичной мощности излучения линии (данные о спектральном распределении энергии были получены ранее с помощью термоэлемента. Кривая спектральной светочувствительности каче-

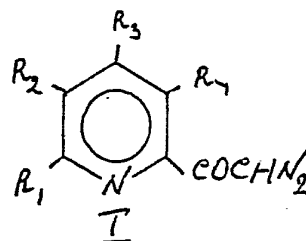
- 18 -

ственно соответствует спектру поглощения. Данные по спектральной чувствительности приведены в таблице.

Разрешающая способность слоев на основе предлагаемых диазкарбонильных соединений определялась на резольвомetre с последующим изучением полученных изображений под микроскопом. Для всех изученных материалов $R > 900 \text{ мм}^{-1}$.

Таблица I

Светочувствительность и физико-химические характеристики производных 2-диазаацетилпиридина



I	:	:	:	:	:	:Светочувствитель-
	: R ₁	: R ₂	: R ₃	: R ₄	:	ность ^{ж)}
	:	:	:	:	:	: S 0,2 (м ² /лж)
I5	1 Н	Н	Н	Н	0,14±0,01x10 ⁻⁵	
	2 COCHN ₂	Н	Н	Н	1,3 ±0,1x10 ⁻⁵	
	3 Н	Н	COCHN ₂	Н	1,0 ±0,1x10 ⁻⁵	
	4 COCHN ₂	Н	COCHN ₂	Н	1,4 ±0,1x10 ⁻⁵	
	5 COCHN ₂	Н	Н	NO ₂	1,2 ±0,1x10 ⁻⁵	

20 ж) При $\lambda = 450 \text{ нм}$

Разрешающая способность всех предлагаемых соединений $> 900 \text{ лин/мм}$. В ИК-спектрах соединений I наблюдаются интенсивные полосы поглощения $\text{N} \equiv \text{N}$ - групп при 2100 см^{-1} , а также полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{N}$

25 - групп при $1580\text{--}1640 \text{ см}^{-1}$.

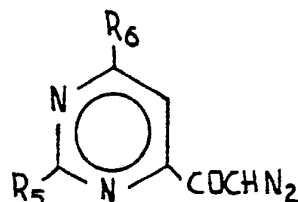
BAD ORIGINAL



- 19 -

Таблица 2

Фото- и физико-химические характеристики
6-диазоацетилпиримидинов



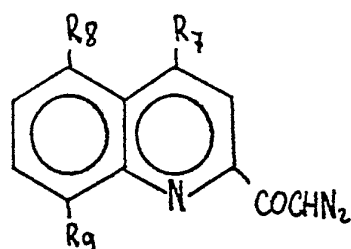
5	№	R ₅	R ₆	Т.пл. °C	Найде- но %	Вычис- лено %	Светочув- ствитель- ность S _{0,2*} (м ² /дж)	Вы- ход %
					N	N		
	1	Cl	Cl	I45	25,65	25,81	0,5x10 ⁻⁵	70
	2	Cl	OCH ₃	I38-I40	26,18	26,35	0,25x10 ⁻⁵	75
	3	Cl	N-Рур.	I02-I04	26,20	26,37	0,2x10 ⁻⁵	65
I0	4	Cl	NH ₂ Ph	I52-I54	29,01	29,12	0,4x10 ⁻⁵	64
	5	Cl	N=NPh	II6-II7	29,14	29,32	0,15x10 ⁻⁵	70
	6	Cl	OPh	I46	20,18	20,40	0,3x10 ⁻⁵	50
	7	Cl	NHPh	I60	25,38	25,59	0,25x10 ⁻⁵	56
I5	8	Cl	8-меркап- тохинолил (р.)	I56-I58	21,11	21,24	0,3x10 ⁻⁵	82
	9	Cl	2-меркап- тохинолил	р. I50	21,09	21,24	0,35x10 ⁻⁵	87
	I0	OH	OH	разл. I85	30,97	31,11	0,5x10 ⁻⁶	56
20	II	H ₂	NH ₂	разл. I95	46,89	47,19	0,25x10 ⁻⁶	67

*) При $\lambda = 450$ нм



Таблица 3

Фото-характеристики 2-дiazоацетилхинолинов



5	№	R ₉	R ₈	R ₇	Светочувствительность ^{ж)}
					S _{0,2} (м ² /дж)
10	1	H	H	H	2,1 [±] 0,2x10 ⁻⁵
	2	NO ₂	H	H	1,9 [±] 0,2x10 ⁻⁵
	3	H	NO ₂	H	1,8 [±] 0,2x10 ⁻⁵
	4	H	H	NO ₂	1,5 [±] 0,15x10 ⁻⁵
10	5	H	H	CH ₃	2,2 [±] 0,2x10 ⁻⁵

ж) При $\lambda = 450$ нм

Сравнение данных проведенных исследований по предлагаемым светочувствительным материалам на основе предлагаемых соединений с данными по известным бессеребряным светочувствительным материалам (М.В.Алфимов, И5 О.Б.Якушева в Усп.научн.фотографии, XIX "Наука", М., 1978, стр.154) позволяет выделить ряд преимуществ предлагаемых материалов (см. таблицы I и 2).

1. Отсутствие процесса проявления в противоположность диазотипным, везикулярным, фотополимеризационным, свободнорадикальным, фотодеформационным, фототермополимеризационным, люминесцентным материалам, а также светочувствительным полимерам, материалам с физическим проявлением и хромированным коллоидам. Проявления не требуют только фотохромные и цианотипные материалы.

2. Материалы со светочувствительным слоем на основе предлагаемых соединений по сравнению с фотохромными и цианотипными материалами обладают большой энергетической светочувствительностью (до $50,1 \cdot 10^{-2}$ дж/см² при $5 \cdot 10^{-2}$ дж/см² у фотохромных и еще меньшей у цианотип-

-2I-

ных материалов). По энергетической светочувствительности предлагаемые соединения превосходят также визикулярные, фотополимеризационные, свободнорадикальные, фотодеформационные, люминесцентные материалы, светочувствительные полимеры, хромированные коллоиды, а также материалы с физическим проявлением, кроме того:

III. Материалы на основе предлагаемых светочувствительных соединений превосходят по разрешающей способности диазотипные, ведикулярные, фотополимеризационные, фотодеформационные, фототермополимеризационные, люминесцентные материалы, а также светочувствительные полимеры и материалы с физическим проявлением, кроме того:

IV. По сравнению с фотохромными материалами, для которых характерно обесцвечивание окрашенной формы со временем, изображения, полученные с помощью предлагаемых соединений, не обесцвечивается, наконец:

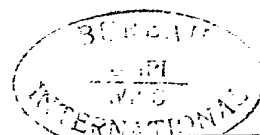
V. Предлагаемые соединения по области спектральной чувствительности в длинноволновой области превосходят негативные светочувствительные полимеры, фотоцефформационные, фототермополимеризационные, цианотипные и люминесцентные светочувствительные соединения (см. также: М.В.Алфимов, О.Б.Якушева, так же, стр.157-164).

Таким образом, по комплексу фотографических характеристик предлагаемые светочувствительные материалы превосходят различные классы известных химических бессеребряных светочувствительных систем.

Таблица 4

Фотографические характеристики светочувствительных соединений

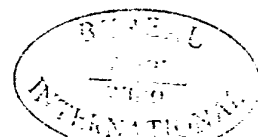
№№ пп вещества	Светочувствит.	Прояв- ление	Область спектр. чувствит.	Устой- чив. окраш. формы	Тип реги- страции
I	2	3	4	5	6



- 22 -

Продолжение таблицы 4

I :		2	:	3	:	4	:	5 :	6
5	I	2-Диазоацетил-хинолины (предлагаемые)		нет		300-450		+	Амплитудная
	2	2-Диазоацетил-пиридины (предлагаемые)		нет		300-450		+	Амплитудная
10	3	2-Диазоацетил-пиримидины (предлагаемые)		нет		300-450		+	Амплитудная
	4	3-Фенил-4-диазоацетилсиднон (предлагаемый)		нет		300-450		+	Амплитудная
I5	5	Дiazотипные		Обработка аммиаком		300-500		+	- " -
20	6	Везикулярные		Тепловое		300-500		+	Фазовая
	7	Фотохромные вещества		нет		250-700		-	Амплитудная, фазовая
	8	Светочувствительные полимеры		Промывка в соотв. раствор.		250-400		+	Рельефно-фазовая
25	9	Фотополимеризационные		-"		280-700		+	- " -
I0	Свободно-радикальные			Оптические		300-500		+	Амплитудная
30	II	Хромированные коллоиды		Промывка в воде		250-580		+	Рельефно-фазовая
	I2	Фотодеформационные		Тепловое		250-400		+	- " -
35	I3	Фототермополимеризационные		-"		220-260		+	- " -
	I4	Цианотипные		нет		280-400		+	Амплитудная
40	I5	Люминесцентные		Оптические		250-380		-	- " -



- 23 -

Для лучшего понимания данного изобретения приводятся следующие примеры его конкретного выполнения.

Пример 1. 2-Диазоацетилхинолин ($R_7=R_8=R_9=H$).

- К эфирному раствору диазометана, полученному при
5 щелочном разложении 12 г нитрозометилмочевины при интенсивном перемешивании и охлаждении до температуры -15° , прикапывают в течение 20 мин. эфирный раствор 4,5 г (0,024 моля) хлорангидрида хинальдиновой кислоты. По окончании прикапывания реакционную смесь перемешивают ещё 30 минут без охлаждения, доводя температуру до $0^{\circ}C$. Эфир упаривают и кристаллический осадок перекристаллизовывают из гексана. Выход 2-диазоацетилхинолина 3,2 г (76%). Т.пл. $73-74^{\circ}C$. Найдено %: C 67.18, H 3.46, $C_{11}H_7N_3O$. Вычислено %: C 67.01, H 3.55.
10 Rf = 0,64 (система бензол-этилацетат 9:1), силуфол UV - 254.

Пример 2. 4-метил-2-диазоацетилхинолин ($R_8=R_9=H$, $R_7=CH_3$).

- Это соединение получают в условиях аналогичных
20 указанным в примере 1. Выход 72%. Т.пл. $68^{\circ}C$. Найдено %: C 68.11, H 4.37. $C_{12}H_9N_3O$. Вычислено %: 68.25, H 4.27. Rf = 0.72 (система бензол-этилацетат 9:1): силуфол UV - 254.

- Пример 3. 4-Нитро-2-диазоацетилхинолин ($R_8=R_9=H$,
25 $R_7=NO_2$).

- Раствор 2,37 г (10 ммоль) хлорангидрида 4-нитрохинальдиновой кислоты в 40 мл абс. эфира в течение 20 мин прикапывают к охлажденному до температуры $-15^{\circ}C$ эфирному раствору диазометана, полученному из 20 г нитрозометилмочевины, при интенсивном перемешивании. После чего реакционную смесь охлаждают до температуры $-35-40^{\circ}C$ и выдерживают при такой температуре в течение 1 часа. Выпавший кристаллический осадок фильтруют и перекристаллизовывают из гексана.

- 35 Выход 1,59 г (66%). Т.пл. $105^{\circ}C$. Найдено %: C 54.40, H 2.51 $C_{11}H_6N_4O_3$. Вычислено %: C 54.55, H 2.48, Rf =

BAD ORIGINAL



- 24 -

=0,58 (система бензол-этилацетат, 6:1), силуфол UV-254.

Пример 4. 5-нитро-2-диазоацетилхинолин ($R_7=R_9=H$, $R_8=NO_2$).

- 5 Это соединение получают в условиях, аналогичных указанным в примере 3, из хлорангидрида 5-нитрохинолиновой кислоты и диазометана. Выход 70%. Т.пл. 133-134°C. Найдено %: C 54.38, H 2.44. $C_{11}H_6N_4O_3$. Вычислено %: C 54.38, H 2.44. $C_{11}H_6N_4O_3$. Вычислено %: C 54.55, H 2.48 $R_f = 0,55$ (система бензол-этилацетат, 6:1) силуфол UV-254.

Пример 5. 8-нитро-2-диазоацетилхинолин ($R_9=NO_2$, $R_7=R_8=H$).

- 15 Это соединение получают в условиях аналогичных указанным в примере 3 из хлорангидрида 8-нитрохинолиновой кислоты и диазометана. Выход 58%. Т.пл. 155-157°C (с разл.). Найдено %: C 54.42, H 2.47. $C_{11}H_6N_4O_3$. Вычислено %: C 54.55, H 2.48 $R_f = 0.52$ (система бензол-этилацетат, 6:1) силуфол UV-254.

- 20 Пример 6. 2-диазоацетилпиридин ($R_1=R_2=R_3=R_4=H$)

- Стадия I. Получение хлорангидрида α -пиколиновой кислоты. 20 г α -пиколиновой кислоты кипятят с 38 г хлористого тионила в присутствии 0,5 мл диметилформамида в течение 10 часов. Избыток тионила хлорида отгоняют. Остаток экстрагируют дважды по 40 мл гексана. Гексан упаривают и остаток перегоняют, собирая фракцию с т.кип. 76-82°C (10 мм рт.ст.). Выход хлорангидрида 15,7 г (69 %).

Стадия 2. Получение 2-диазоацетилпиридина.

- К эфирному раствору диазометана, полученному из 27 г нитрозометилмочевинны, при тщательном перемешивании и охлаждении температуры до -15°C прикапывают раствор 7,1 г (0,05 моля) хлорангидрида α -пиколиновой кислоты в 40 мл абс. эфира в течение 30 минут. Перемешивание продолжают еще в течение 1 часа, доводя температуру реакции до 0°C. Эфир упаривают и остаток дважды перекристаллизовывают из гексана. Выход 2-диазоацетилпири-

- 25 -

дина 5,2 г (71%).

Т.пл. 50°C . Найдено %: С 48,82, Н 2,70. $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$.
Вычислено %: С 48,98, Н 2,72. $R_f = 0,51$ (система бензол-этилацетат, 9:1), силуфол UV -254.

5 Пример 7. 2,6-бисдиазоацетилпиридин ($R_1 = \text{COCHN}/_2$,
 $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$).

Стадия I. Дихлорангидрид 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты получают согласно условиям, аналогичным указанным в примере 6. Выход 75%.

10 Стадия 2. 2,6-бисдиазоацетилпиридин получают в условиях, аналогичных указанным в примере 6, из 8 г дихлорангидрида 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты и эфирного раствора диазометана, полученного из 40 г нитрозометилмочевинны. Выпавший кристаллический осадок фильтруют и

15 перекристаллизовывают из метанола. Выход 7,9 г (94%).
Т.разл. 150°C . Найдено %: С 50,12, Н 2,24. $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_2$.
Вычислено %: С 50,23, Н 2,32, $R_f = 0,46$ (система бензол-этилацетат, 1:1), силуфол UV -254.

20 Пример 8. 2,4-бисдиазоацетилпиридин ($R_1 = R_2 = R_4 = \text{H}$;
 $R_3 = \text{COCHN}/_2$).

Стадии I и 2 проводят в условиях, аналогичных указанным в примерах 6 и 7. Выход 2,4-бисдиазоацетилпиридина 82%. Т.пл. 155°C /разл./. Найдено %: С 50,08, Н 2,18. $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено %: С 50,23 Н 2,32.

25 $R_f = 0,33$ (система бензол-этилацетат, 1:1), силуфол UV -254.

Пример 9. 2,4,6-трисдиазоацетилпиридин ($R_1 = R_3 = \text{COCHN}/_2$, $R_2 = R_4 = \text{H}$).

30 Стадии I и 2 проводят в условиях, аналогичных указанным в примерах 6 и 7. Диазометан получают из расчета на трис-хлорангидрид. Выход 2,4,6-трисдиазоацетилпиридина 95%. Т.разл. $160-165^{\circ}\text{C}$. Найдено %: С 46,48, Н 1,91. $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_7$. Вычислено %: С 46,64, Н 1,77,

35 $R_f = 0,24$ (система бензол-этилацетат, 1:1), силуфол UV -254.

Пример 10. 2,6-бисдиазоацетил-3-нитропиридин ($R_3 =$

BAD ORIGINAL



- 26 -

COCNH_2 , $R_4 = \text{O}_2$, $R_2 = R_3 = \text{H}$).

Стадия I. Получение 3-нитро-2,6-пиридинкарбоновой кислоты. 83 г перманганата калия растворяют в 1,4 л воды при нагревании и добавляют 17,6 г 3-нитро-2,6-лутидина. Кипятят смесь 2 часа, осадок фильтруют, а маточный раствор упаривают до 150 мл, подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH 1-2, охлаждают и выпавший кристаллический осадок оранжевого цвета фильтруют и сушат. Выход 14 г (48%).

10 Стадия 2. Дихлорангидрид 3-нитро-2,6-пиридинкарбоновой кислоты получают в условиях, аналогичных указанным в стадии I примера 7. Выход 56%.

15 Стадия 3. 2,6-бисдиазоацетил-3-нитропиридин получают в условиях, аналогичных указанным в стадии 2 примера 6. Перекристаллизовывают из эфира. Выход 58%. Т.пл. = 108°C. Найдено %: C 41,42, H 1,48. $\text{C}_9\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено %: C 41,54, $R_f = 0,75$ (система бензол-этилацетат 3:1); силуфол UV-254.

20 Пример II. 2,4-дихлор-6-диазоацетилпиримидин ($R_5 = R_6 = \text{Cl}$).

25 15,6 г (0,1 моль) оротовой кислоты нагревают с 37 г (0,22 моль) хлорокиси фосфора при температуре 107°C в течение 10 часов, отгоняют хлорокись фосфора, добавляют 48 г хлористого тионила и несколько капель диметилформамида. Нагревают реакционную смесь в течение двух суток, отгоняют избыток тионилхлорида, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с температурой кипения 75-90°C/1 мм рт.ст. Выход хлорангидрида 2,4-дихлор-6-пиримидинкарбоновой кислоты 7,7 г (43,6%) т.пл. 28-30°C.

30 К высушенному над раствором гидрата окиси калия эфирному раствору diaзометана (250 мл), полученному при разложении 25 г 4-нитрозометилмочевины действием 140 мл 40% водного раствора едкого кали, при интенсивном перемешивании и охлаждении реакционной массы до температуры (-10)-(-15°C) прибавляют по каплям раствор 7,7 г хлорангидрида 2,4-дихлор-6-пиримидинкарбоновой кислоты в 50 мл абсолютного эфира в течение 20 мин. Об-



- 27 -

разукиющийся осадок фильтруют, промывают эфиром и сушат на фильтре.

Выход 2,4-дихлор-6-диазоацетилпиримидина 5,5 г (70 %). Т.пл. 145°C (разл.). Найдено %: С 33,04; Н 0,95. $C_6H_2N_4OCl_2$. Вычислено %: С 33,21; Н 0,95.

Пример IIa. 2,4-диокси-6-диазоацетилпиримидин.

К суспензии 1,08 г (6 ммол) тонкорастертого 2,4-дихлор-6-диазоацетилпиримидина в 20 мл воды добавляют 3 г (30 ммол) триэтиламина и кипятят до полного растворения осадка. Раствор упаривают до 5 мл и выпавший после охлаждения осадок фильтруют, промывают дважды холодной водой (по 1 мл) и перекристаллизовывают из воды. Выход 500 мг (56 %). Т.разл. 185°C. Найдено %: С 39,62; Н 2,70. $C_6H_5N_4O_3$

15 Вычислено %: С 39,79; Н 2,78.

Пример I2. 2,4-диамино-6-диазоацетилпиримидин ($R_1=R_2=H_2$).

1,08 г (5 ммол) 2,4-дихлор-6-диазоацетилпиримидина смешивают с 40 мл абсолютного этанола. Нагревают до кипения и в кипящей этанольный раствор в течение 2 часов пропускают интенсивный ток аммиака. По охлаждении реакционной смеси фильтруют выпавший осадок, промывают дважды этанолом, сушат и перекристаллизовывают из тетрагидрофурана. Выход 2,4-диамино-6-диазоацетилпиримидина 0,55 г (67 %). Т.разл. 195°C. Найдено %: С 40,32; Н 3,30; N 47,28. $C_6H_6N_6O$. Вычислено %: С 40,45; Н 3,40. N 47,17.

20

25

Пример I3. 2-хлор-4-метокси-6-диазоацетилпиримидин ($R_5=Cl$, $R_6=OCH_3$).

30 К раствору 1,08 г метилата натрия в 20 мл метанола добавляют при интенсивном перемешивании 1,08 г (5 ммол) 2,4-дихлор-6-диазоацетилпиримидина при температуре реакционной смеси 0-5°C. Через 4 часа фильтруют пушистый осадок, промывают метанолом, сушат на фильтре и перекристаллизовывают из бензола. Выход 2-хлор-4-метокси-6-диазоацетилпиримидина 0,33 г (75%). Т.пл. 138-140°C. Най-

35

- 28 -

дено: С 39,67; Н 2,29. $C_7H_5N_4O_2Cl$. Вычислено %:
С 39,53; Н 2,35.

Пример I4. 2-хлор-4(N-пиперидил)-6-диазоацетил-
пиримидин ($R_5=Cl$, $R_6=N$ -пиперидил).

- 5 К раствору 0,8 мл (5-кратный избыток) пиперидина
в 20 мл абсолютного этанола добавляют 760 мг (3,5 ммол)
2,4-дихлор-6-диазоацетилпиримидина. Тщательно переме-
шивают при комнатной температуре в течение 6 часов.
Реакционную смесь охлаждают до $0^{\circ}C$, фильтруют желто-
10 ватый осадок, промывают холодным этанолом, сушат. Вы-
ход 2-хлор-4(N-пиперидил)-6-диазоацетилпиримидина
600 мг (65 %). Т.пл. $102-104^{\circ}C$. Найдено %: С 49,84;
Н 4,56. $C_{11}H_{12}N_5OCl$. Вычислено %: С 49,72; Н 4,52.

- Пример I5. 2-хлор-4-фенилгидразо-6-диазоацетил-
15 пиримидин ($R_5=Cl$, $R_6=NH-NHPh$).

- К раствору 648 мг (6 ммол) фенилгидразина и 0,5 мл
триэтиламина в 10 мл метанола добавляют 651 мг (3 ммол)
2,4-дихлор-6-диазоацетилпиримидина (полученного как в
примере I). Смесь перемешивают при комнатной темпера-
20 туре в течение 3 часов. Выпавший ярко-желтый осадок
фильтруют, промывают холодным метанолом, сушат. Выход
2-хлор-4-фенилгидразо-6-диазоацетилпиримидина 550 мг
(64 %). Т.пл. $152-154^{\circ}C$. Найдено %: С 50,14; Н 3,08.
 $C_{12}H_9N_6OCl$. Вычислено %: С 50,0; Н 3,13.

- 25 Пример I6. 2-хлор-4-фенилазо-6-диазоацетилпирими-
дин ($R_5=Cl$, $R_6=-N=N-Ph$).

- 280 мг (1 ммол) 2-хлор-4-фенилгидразо-6-диазоаце-
тилпиримидина, полученного в примере I5, кипятят в
10 мл бензола в присутствии активированной порошкооб-
30 разной двуокиси марганца в течение 6 часов с насадкой
Дина-Старка (отгоняя выделяющуюся воду). Горячий бен-
зольный раствор отделяют фильтрованием от осадка дву-
окиси марганца. Раствор упаривают и яркооранжевый оса-
док перекристаллизовывают из бензола.

- 35 Выход 196 мг (70 %). Т.пл. $116-117^{\circ}C$.
Найдено %: С 50,4; $C_{12}H_7N_6OCl$.



- 29 -

Вычислено %: С 50.3.

Пример 17. 3-фенил-4-дiazоацетилсиднон

2,24 г (0,01 моля) N -фенил- N -нитрозо- N -

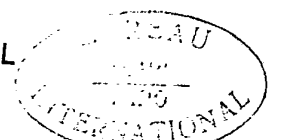
- 5 аминомалонзвой кислоты и 10 мл хлористого тионила на-
гревают в течение 20 часов при температуре 50°C , избы-
ток тионилхлорида отгоняют и остаток экстрагируют
20 мл эфира. Эфирный раствор прикапывают в течение
30 мин. при перемешивании в охлажденной до -10°C эфир-
ный раствор diaзометана, полученный щелочным разложе-
10 нием 10 г N -нитрозометилмочевинны. Реакционную смесь
охлаждают до температуры -30° и выпавший осадок филь-
руют и сушат. Перекристаллизовывают из бензола. Выход
3-фенил-4-diazоацетилсиднона 1,2 г (52%). Т.пл. $183 -$
 -184°C /разл./ $R_f = 0,57$ (система бензол-этил-аце-
15 тат, 3:1), силуфол W -254. Найдено, %: С 52.31;
Н 2.50 $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено %: С 52.17; Н 2.61.

- Пример 18. Между двумя кварцевыми пластинками нано-
сят из раствора поликристаллический слой 2-diazоацетил-
хинолина толщиной $1,5 \pm 2,0$ мк. Запись изображения на по-
20 лученном материале осуществляют лучем оптического кван-
тового генератора (Cd -He ОКГ). $\lambda = 325$ нм; $E = 0,01$ Дж.,
 $\tau = 15$ сек, $D = 0,38$. Получаемые изображения - темно-
коричневого цвета на слабо-желтом фоне. Изображение
устройство при хранении в темноте - падение оптической
25 плотности в течение 6 месяцев не наблюдалось. При хра-
нении изображения на рассеянном дневном свете полупе-
риод падения контрастности - 2 дня.

Пример 19.

- В условиях, аналогичных указанным в примере 18,
30 готовят светочувствительный материал на основе 5-нитро-
-2-diazоацетилхинолина и осуществляют запись изображе-
ния полным потоком излучения ртутной лампы ($E = 1,3 \times 10^{-2}$
вт/см 2 , $\tau = 40$ сек, $D = 0,34$). Получают изображения
коричневого цвета на бледно-желтом фоне. Изображение ус-
35 тойчиво при хранении в темноте - падение контрастности в
течение 6 месяцев не наблюдалось. При хранении изображения

BAD ORIGINAL



- 30 -

на рассеянном дневном свете полупериод падения контрастности - 5 дней.

Пример 20. На баритовую бумагу наносят поликристаллический слой 8-нитро-2-диазоацетилхинолина при концентрации 1,6 мг/см². Через трафарет производят экспонирование полным потоком ртутной лампы ($E=1,3 \times 10^{-2}$ вт/см², $\tau=20$ сек, $D=0,31$). Устойчивость и окраска изображения аналогична указанным в примере 19.

Пример 21. На пластину Силуфол UV-254 наносят поликристаллический слой 4-метил-2-диазоацетилхинолина при концентрации 2,0 мг/см². Запись изображения осуществляют в условиях, аналогичных указанным в примере 19 ($\lambda=325$ нм, $E=0,01$ вт/см², $\tau=50$ сек, $D=0,30$). Получают изображение коричневого цвета устойчивое в темноте (в течение 6 месяцев падение контрастности не наблюдалось). При хранении изображения на рассеянном дневном свете полупериод падения контрастности - 4 дня.

Пример 22. На баритовую бумагу наносят светочувствительный слой, включающий 2-диазоацетилхинолин в концентрации 3,5 мг/см². Экспонирование производят через негатив лампой с набором светофильтров: желтое стекло - 10 (6 мм) и синее стекло - 15 (3 мм) при $\lambda=404 \div 436$ нм, интегральной мощностью излучения $E=4,2 \times 10^{-3}$ вт/см². Время экспонирования 10 мин. Получают изображения темно-фиолетового цвета с оптической плотностью $D=0,45$. Устойчивость и окраска изображения аналогичны указанным в примере 18.

Пример 23. Между двумя кварцевыми пластинками наносят из раствора поликристаллический слой 2,4-бис-диазоацетилпиридина толщиной 1,5-2,5 мк. Запись изображения на полученном материале осуществляется лучом Cd-He лазера ($\lambda=325$ нм, $E=0,01$ вт/см², $\tau=10$ сек, $D=0,34$).

Получаемые изображения - коричневого цвета на слабо-желтом фоне. Изображение устойчиво при хранении в темноте - падение плотности в течение 6 месяцев не наблю-

- 31 -

далось. При хранении изображения на рассеянном дневном свете полупериод падения контрастности - 5 дней.

Пример 24. В условиях, аналогичных указанным в примере 23 готовят светочувствительный материал на основе 2,4,6-трисдиазоацетилпиридина и осуществляют запись изображения полным потоком излучения ртутной лампы ($E=1,3 \cdot 10^{-2}$ Вт/см², $\tau=30$ сек, $D=0,28$).

Получают изображения стального цвета на бледно-желтом фоне. Изображение устойчиво при хранении в темноте - падение контрастности в течение 6 месяцев не наблюдалось. При хранении изображения на рассеянном дневном свете полупериод падения контрастности - 2 дня.

Пример 25. На баритованную бумагу наносят поликристаллический слой 2,4,6-трис-диазоацетилпиридина при концентрации 1,3 мг/см². Через трафарет производят экспонирование полным потоком ртутной лампы ($E=1,3 \cdot 10^{-2}$ Вт/см², $\tau=30$ сек, $D=0,25$). Устойчивость и окраска изображения аналогичны, указанным в примере 24.

Пример 26. На пластинку *silufol UV-254* наносят поликристаллический слой 2,6-бис-диазоацетил-3-нитропиридина при концентрации 2,5 мг/см². Запись изображения осуществляют в условиях аналогичных указанным в примере 23 ($E=0,01$ Вт/см², $\tau=5$ сек, $D=0,36$).

Получают изображение коричневого цвета устойчивое в темноте (в течение 6 месяцев падения контрастности не наблюдалось). При хранении изображения на рассеянном дневном свете полупериод падения контрастности - 10 дней.

Пример 27.

Между двумя кварцевыми пластинками наносят из раствора поликристаллический слой 2,4-дихлор-6-диазоацетилпиримидина толщиной 2,0-2,7 мк. Запись изображения на полученном материале осуществляют лучем Cd-He-лазера ($\lambda=325$ нм, $E=0,01$ Вт/см², $\tau=15$ сек, $D=0,29$). Получаемые изображения - ярко-коричневого цвета на слабозеленом фоне. Изображение устойчиво при

- 32 -

хранении в темноте - падение контрастности в течение 6 месяцев не наблюдалось. При хранении его на рассеянном дневном свете полупериод падения контрастности - 25 дней.

- 5 Пример 28. На баритованную бумагу методом полива наносят светочувствительный слой, включающий 3-фенил-4-диазоацетилсидон в хлороформе при концентрации 0,95 мг/см². Нанесенный слой сушат. Полученный образец используют в качестве актинометра для измерения
- 10 дозы УФ-излучения при $\lambda = 365$ нм (лампа с набором светофильтров (белое ультрафиолетовое стекло - 10 + ультрафиолетовое стекло - 2 + ультрафиолетовое
- 15 стекло - 4). Измерение дозы проводили ферриоксалатным актинометром по известной методике (см., например, Дж. Каверт, и др. Фотохимия, изд. Мир. Москва, 1968 г. стр. 625-627).

- Измерение оптической плотности засвеченного слоя проводили с помощью денситометра R-519 (фирмы *Masbeth*, Англия) с использованием синего светофильтра. По результатам измерений получена калибровочная
- 20 прямая зависимости D от $I_0 H$, которую используют для дальнейших измерений. Контрольные измерения через одни сутки; 1, 3 и 6 месяцев показали совпадающие результаты в пределах ошибки эксперимента.

- 25 Промышленная применимость

- Соединения, указанной выше общей формулы (I), предлагаемые в настоящем изобретении, проявляют светочувствительные свойства и могут быть применены для получения материалов для бессеребряной фотографии, веществ для
- 30 регистрации информации и во всех других случаях использование светочувствительных веществ: фотохимические способы регистрации информации, светокопирование, микрофильмирование.



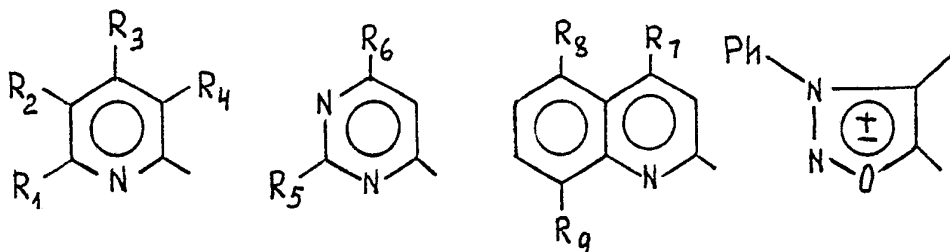
- 33 -

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

I. α -диазоацетильные производные ароматических азотистых гетероциклов общей формулы:



где Het представляет собой:

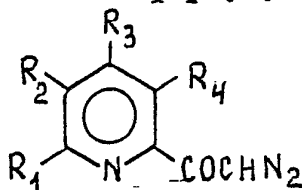


5 в которых R_1, R_2, R_3, R_4 представляют собой атом водорода или группы $\text{NO}_2, \text{COCHN}_2$; R_5 и R_6 - могут иметь одинаковые или различные значения и представляют собой атом хлора, группы $\text{OH}, \text{NH}_2, \text{OCH}_3, \text{N}$ -

10 пиперидил, $\text{NH N HPh}, \text{N=NPh}, \text{OPh}, 8$ -меркаптохи-

нолил, 2-меркаптохинолил;
 R_7, R_8, R_9 - могут иметь одинаковые или различные значения и представляют собой атом водорода, группы CH_3, NO_2 .

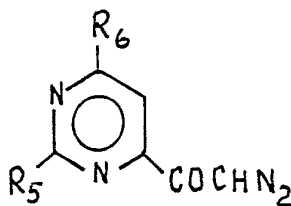
2. α -диазоацетильные производные ароматических азотистых гетероциклов по п. I, отличающиеся тем, что имеют формулу:



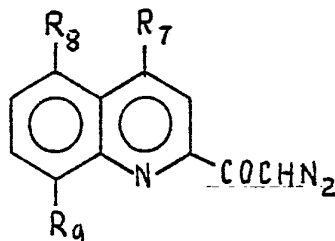
20 в которой при R_3 - представляющем собой COCHN_2 , $R_1=R_2=R_4=\text{H}$; при $R_1=R_3$ - представляющем собой COCHN_2 , $R_2=R_4=\text{H}$, или при R_1 - представляющем собой COCHN_2 , а R_4 - представляющем собой группу NO_2 , $R_2=R_3=\text{H}$.

3. α -диазоацетильные производные ароматических азотистых гетероциклов по п. I, отличающиеся тем, что они имеют формулу:

- 34 -



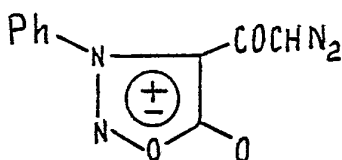
в которой при R_5 представляющем собой атом хлора,
 R_6 - атом хлора, группа OCH_3 ,
 N -пиперидил, 8-меркаптохинолил, 2-меркаптохинолил,
а при $R_5=R_6$ - представляют собой группу OH или NH_2 .
5 4. α -дiazоацетильные производные ароматических азотистых гетероциклов по п. I, отличающиеся тем, что они имеют формулу:



в которой $R_7=R_8=R_9$ и представляют собой атом водорода;

- 10 при R_9 представляющем собой группу NO_2
 $R_7=R_8$ и представляют собой атом водорода;
при R_8 - представляющем собой группу NO_2
 $R_7=R_9$ и представляют собой атом водорода;
при R_7 представляют собой группу NO_2 или CH_3 ,
15 $R_8=R_9$ и представляют собой атом водорода.

5. α -дiazоацетильное производное ароматических азотистых гетероциклов по п. I, отличающееся тем, что оно имеет формулу:

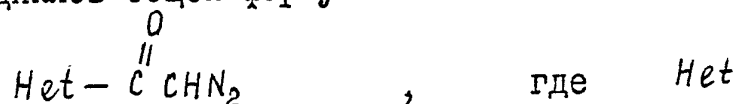


и представляют собой 3-фенил-4-дiazоацетилсиднон.

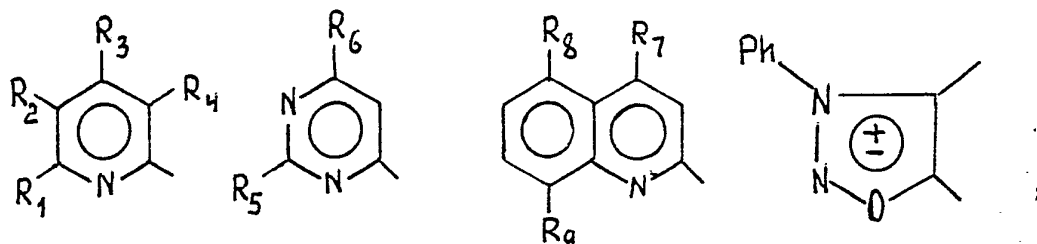
- 20 6. Светочувствительный материал, состоящий из подложки и светочувствительного поликристаллического

- 35 -

слоя, отличающийся тем, что светочувствительный поликристаллический слой образован α -дiazоацетильным производным ароматических азотистых гетероциклов общей формулы:



5 представляет собой



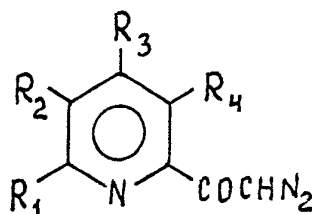
в которых R_1, R_2, R_3, R_4 представляют собой атом водорода или группы $\text{NO}_2, \text{COCHN}_2$;

R_5 и R_6 - могут иметь одинаковые или различные значения и представляют собой атом хлора, группы OH, NH_2 ,

10 OCH_3 , N-пиперидил, NHNHPh , N=NPh , OPh , 8-меркаптохинолил, 2-меркаптохинолил;

R_7, R_8, R_9 - могут иметь одинаковые или различные значения и представляют собой атом водорода, группы CH_3, NO_2 .

15 7. Светочувствительный материал по п.6, отличающийся тем, что светочувствительный поликристаллический слой образован α -дiazоацетильными производными ароматических азотистых гетероциклов формулы:

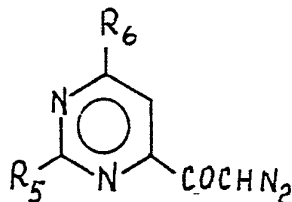


в которой при R_3 - представляющем собой COCHN_2 ,

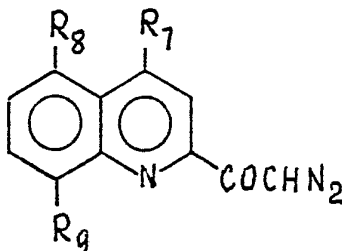
20 $R_1=R_2=R_4=\text{H}$; при $R_1=R_3$ - представляющем собой COCHN_2 , $R_2=R_4=\text{H}$, или при R_1 - представляющем собой COCHN_2 , а R_4 - представляющем собой группу NO_2 , $R_2=R_3=\text{H}$.

- 36 -

8. Светочувствительный материал по п.6, о т л и -
ч а ю щ и й с я тем, что светочувствительный поли-
кристаллический слой образован α -диазоацетильными
производными ароматических азотистых гетероциклов
5 формулы:



- в которой при R_5 представляющем атом хлора, R_6 -
представляет атом хлора, группу OCH_3 , N-пиперидил,
8-меркаптохинолил, 2-меркаптохинолил,
а при $\text{R}_5=\text{R}_6$ - представляют собой группу OH или NH_2 .
10 9. Светочувствительный материал по п.6, о т л и -
ч а ю щ и й с я тем, что светочувствительный поли-
кристаллический слой образован α -диазоацетильными
производными ароматических азотистых гетероциклов
формулы:

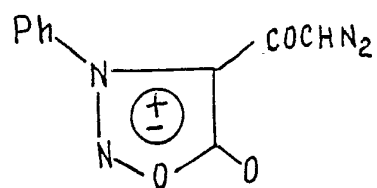


- 15 в которой $\text{R}_7=\text{R}_8=\text{R}_9$ и представляют собой атом водоро-
да, при R_9 - представляющем собой группу NO_2 , $\text{R}_7=\text{R}_8$
и представляют собой атом водорода;
при R_8 - представляющем собой группу NO_2 , $\text{R}_7=\text{R}_9$ и
представляют собой атом водорода;
20 при R_7 представляющем собой группу NO_2 или CH_3 ,
 $\text{R}_8=\text{R}_9$ и представляют собой атом водорода.

10. Светочувствительный материал по п.6, о т л и -
ч а ю щ и й с я тем, что светочувствительный поли-
кристаллический слой образован 3-фенил-4-диазоацетил-

- 37 -

сидноном формулы:

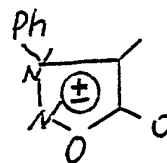
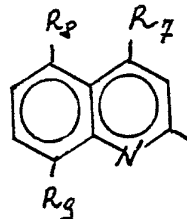
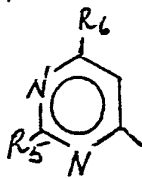
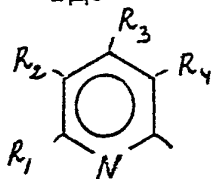


ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ
(получена Международным бюро 10 июня 1982 (10.06.82))

I. $\mathcal{L}$ - диазоацетильные производные ароматических азотистых гетероциклов общей формулы:



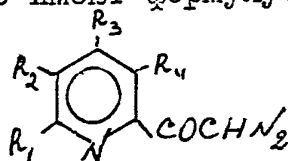
5 где *Het* представляет собой:



в которых R_1, R_2, R_3, R_4 представляют собой атом водорода или группы $\text{NO}_2, \text{COCHN}_2$; R_5 и R_6 могут иметь одинаковые или различные значения и представляют собой атом хлора, группы $\text{OH}, \text{NH}_2, \text{OCH}_3, \text{N}$ -пиридил, $\text{NHNHPh}, \text{N}=\text{NPh}, \text{OPh}$, 8 - меркаптохинолил, 2-меркаптохинолил;

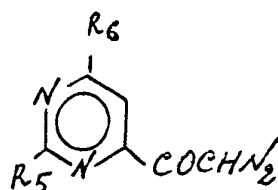
R_7, R_8, R_9 - могут иметь одинаковые или различные значения и представляют собой атом водорода, группы CH_3, NO_2 .

2. $\mathcal{L}$ - диазоацетильные производные ароматических азотистых гетероциклов по п. I, отличающиеся тем, что имеют формулу:



20 в которой при R_3 - представляющем собой COCHN_2 , $R_1=R_2=R_4=\text{H}$; при $R_1=R_3$ - представляющем собой COCHN_2 , $R_2=R_4=\text{H}$, или при R_1 - представляющем собой COCHN_2 , а R_4 - представляющем собой группу NO_2 , $R_2=R_3=\text{H}$.

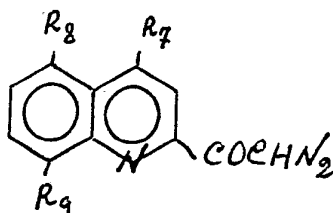
25 (изменен) 3. $\mathcal{L}$ - диазоацетильные производные ароматических азотистых гетероциклов по п. I, отличающиеся тем, что они имеют формулу:



- в которой при R_5 представляющем собой атом хлора,
 R_6 - атом хлора, группа OCH_3 , $NH-NHPh$, $N=NPh$, OPh
 5 а при $R_5=R_6$, Заместители R_5 и R_6 представляют собой группу OH или NH_2 .

4. $\mathcal{L}$ - диазоацетильные производные ароматических азотистых гетероциклов по п. I, отличающиеся тем, что они имеют формулу:

10



в которой $R_7=R_8=R_9$ и представляют собой атом водорода;

при R_9 представляющем собой группу NO_2

$R_7=R_8$ и представляют собой атом водорода;

- 15 при R_8 - представляющем собой группу NO_2

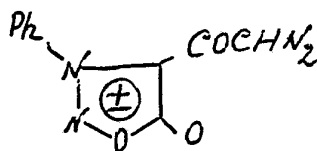
$R_7=R_9$ и представляют собой атом водорода;

при R_7 представляют собой группу NO_2 или CH_3 ,

$R_8=R_9$ и представляют собой атом водорода.

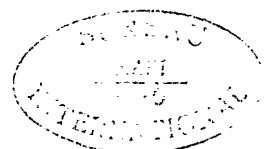
5. $\mathcal{L}$ - диазоацетильное производное ароматических азотистых гетероциклов по п. I, отличающееся тем, что оно имеет формулу:

20



и представляют собой 3-фенил-4-диазоацетилсиднон.

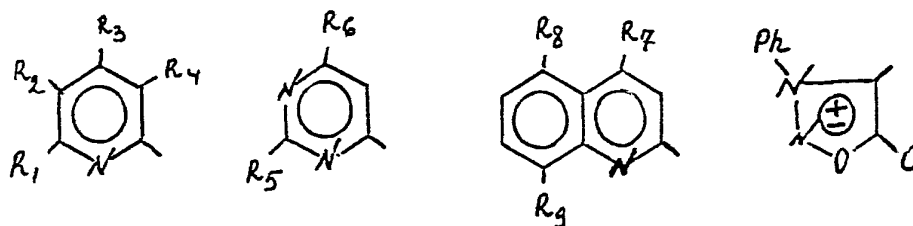
6. Светочувствительный материал, состоящий из
 25 подложки и светочувствительного поликристаллического



слюя, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что светочувствительный поликристаллический слой образован α -дiazоацетильным производным ароматических азотистых гетероциклов общей формулы:



представляет собой



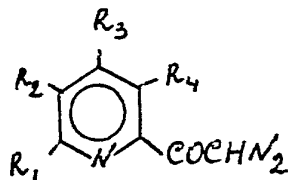
в которых R_1, R_2, R_3, R_4 представляют собой атом водорода или группы $\text{NO}_2, \text{COCHN}_2$

10 R_5 и R_6 - могут иметь одинаковые или различные значения и представляют собой атом хлора, группы $\text{OH}, \text{NH}_2, \text{OCH}_3, \text{N}$ - пиперидил, $\text{NHNHRh}, \text{N}=\text{NRh}, \text{ORh}$
8 - меркаптохинолил, 2-меркаптохинолил;

15 R_7, R_8, R_9 - могут иметь одинаковые или различные значения и представляют собой атом водорода, группы CH_3, NO_2 .

7. Светочувствительный материал по п.6, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что светочувствительный поликристаллический слой образован α -дiazоацетильными производными ароматических азотистых гетероциклов формулы:

20



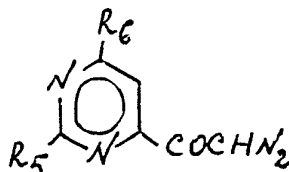
в которой при R_3 - представляющем собой COCHN_2 ,

$R_1=R_2=R_4=\text{H}$; при $R_1=R_3$ - представляющем собой

$\text{COCHN}_2, R_2=R_4=\text{H}$, или при R_1 - представляющем собой

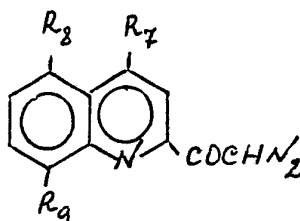
25 COCHN_2 , а R_4 - представляющем собой группу $\text{NO}_2, R_2=R_3=\text{H}$.

- (изменен) 8. Светочувствительный материал по п.6, о т л и -
 ч а ю щ и й с я тем, что светочувствительный поли-
 кристаллический слой образован α -дiazоацетальными
 производными ароматических азотистых гетероциклов
 5 формулы:



- в которой при R_5 представляющем атом хлора, R_6 -
 представляет атом хлора, группу $OSCH_3$, N -пиперидил,
 8-меркаптохинолил, 2-меркаптохинолил,
 10 а при $R_5=R_6$, Заместители R_5 и R_6 представляют собой
 группу OH или NH_2 .

9. Светочувствительный материал по п.6, о т л и -
 ч а ю щ и й с я тем, что светочувствительный поли-
 кристаллический слой образован α -дiazоацетальными
 15 производными ароматических азотистых гетероциклов фор-
 мулы:

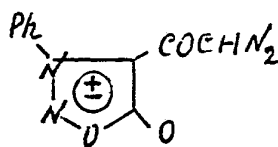


- в которой $R_7=R_8=R_9$ и представляют собой атом водоро-
 да, при R_9 - представляющем собой группу NH_2 , $R_7=R_8$
 20 и представляют собой атом водорода;
 при R_8 - представляющем собой группу NH_2 , $R_7=R_9$ и
 представляют собой атом водорода;
 при R_7 представляющем собой группу NH_2 или CH_3 ,
 $R_8=R_9$ и представляют собой атом водорода.

- 25 10. Светочувствительный материал по п.6, о т л и -
 ч а ю щ и й с я тем, что светочувствительный поли-
 кристаллический слой образован 3-фенил-4-дiazоацетил-



сидноном формулы:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/ SU 81/00079

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl.3 G 03 C 1/72; G 03 C 1/733; C 07 D 271/04; C 07 D 213/50 ; C 07 D 215/14; C 07 D 215/18; C 07 D 239/28; C 07 D 239/30; C 07 D 239/32; C 07 D 239/34; C 07 D 239/42		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	G 03 c 1 /72, 1/733; C 07 d 85/50, 31/32, 51/36, 33/14	
IPC ²	G 03 C 1/72, 1/733; C 07 D 271/04, 213/50, 239/28-34, 42, 215/14 , 18	
German	12 p 9; 57 B 1, 4, 6 ; 57 B 1/72; 12 p 1/01, 7/01, 1/10	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category ⁶	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	US, A, 3486899 (Minnesota Mining), 30 December 1969	6
A	US, A, 4220708 (Harold G. Heller), 2 September 1980	6
A	US, A, 4184874 (Fuji Photo Film Co) , 22 January 1980	6
[*] Special categories of cited documents: ¹⁵ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Δ" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ³		Date of Mailing of this International Search Report ³
4 March 1982 (04.03.82)		29 March 1982 (29.03.82)
International Searching Authority ¹		Signature of Authorized Officer ¹⁰
USSR – STATE COMMITTEE FOR INVENTIONS AND DISCOVERIES		

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

US	260-239.9; 96-68, 69, 72, 74, 90, 91; 430-336; 260-290p, 256.4, 283
GB	2(3)C; 98(2)C; C2C; G 2C
FR	Gr XIV Cl 8; Gr XVII Cl 3
CH	36p; 49B
AU	09.6; 52.3, 4, 9

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹⁰

This International search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers because they relate to subject matter ¹² not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers because they relate to parts of the International application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out ¹³, specifically:

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ¹¹

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International search report covers all searchable claims of the International application.

2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International search report covers only those claims of the International application for which fees were paid, specifically claims:

3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

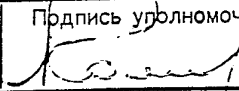
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка № PCT/ SU 81/00079

I. КЛАССИФИКАЦИЯ ОБЪЕКТА ИЗОБРЕТЕНИЯ (если применяются несколько классификационных индексов, укажите все) ³		
В соответствии с Международной классификацией изобретений (МКИ) или как в соответствии с национальной классификацией, так и с МКИ G 03C 1/72; G 03C 1/733; C07D 271/04; C07D 213/50; C07D 215/14; C07D 215/18; C07D 239/28; C07D 239/30; C07D 239/32; C07D 239/34; C07D 239/42		
II. ОБЛАСТИ ПОИСКА		
Минимум документации, охваченной поиском ⁴		
Система классификации МКИ ² МКИ ² немецкая	Классификационные рубрики G 03C 1/72, 1/733; C07D 85/50, 3I/32, 5I/36, 33/14 G 03C 1/72, 1/733; C07D 271/04, 213/50, 239/28, 34, 42, 215/14, 18 I2 p 9; 57B I, 4, 6; 57B I/72; I2 p I/OI, 7/OI, I/O	
Документация, охваченная поиском и не входившая в минимум документации, в той мере, насколько она входит в область поиска ⁵		
III. ДОКУМЕНТЫ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ПРЕДМЕТУ ПОИСКА¹⁴		
Категория*	Ссылка на документ ¹⁶ , с указанием, где необходимо, частей, относящихся к предмету поиска ¹⁷	Относится к пункту формулы №18
A	US, A, 3486899 (Minnesota Mining) 30 декабря 1969	6
A	US, A, 4220708 (Harold G. Heller) 02 сентября 1980	6
A	US, A, 4184874 (Fuji Photo Film Co) 22 января 1980	6
* Особые категории ссылочных документов ¹⁵ : „А“ документ, определяющий общий уровень техники. „Е“ более ранний патентный документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее. „L“ документ, ссылка на который делается по особым причинам, отличным от упомянутых в других категориях. „О“ документ, относящийся к устному раскрытию, применению, выставке и т. д. „Р“ документ, опубликованный до даты международной подачи, но на дату испрашиваемого приоритета или после нее. „Т“ более поздний документ, опубликованный на или после даты международной подачи или даты приоритета и не порочащий заявку, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение. „Х“ документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска.		
IV. УДОСТОВЕРЕНИЕ ОТЧЕТА		
Дата действительного завершения международного поиска ² 04 марта 1982 (04.03.82)	Дата отправки настоящего отчета о международном поиске ² 29 марта 1982 (29.03.82)	
Международный поисковый орган ¹ ISA/SU	Подпись уполномоченного лица ²³  (Л. Комарова)	

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТЕКСТА, НЕ ПОМЕСТИВШЕГОСЯ НА ВТОРОМ ЛИСТЕ

US	260-239.9; 96-68, 69, 72, 74, 90, 91; 430-336; 260-290p, 256.4, 283
GB	2(3)C; 98(2)C; C2C; G 2C
FR	Gr XIV Cl 8; Gr XVII Cl 3
CH	36p; 49b
AU	09.6; 52.3, 4, 9

V. ☐ ЗАМЕЧАНИЯ, КАСАЮЩИЕСЯ ВЫЯВЛЕННЫХ ПУНКТОВ ФОРМУЛЫ, НЕ ПОДЛЕЖАЩИХ ПОИСКУ¹⁰.

Настоящий отчет о международном поиске не охватывает некоторых пунктов формулы в соответствии со статьей 17(2)(a) по следующим причинам:

1. ☐ Пункты формулы №№ т. к. они относятся к объектам, по которым настоящий Орган не проводит поиск.

2. ☐ Пункты формулы №№ т. к. они относятся к частям международной заявки, настолько не соответствующим предписанным требованиям, что по ним нельзя провести полноценный поиск, а именно:

VI. ☐ ЗАМЕЧАНИЯ, КАСАЮЩИЕСЯ ОТСУТСТВИЯ ЕДИНСТВА ИЗОБРЕТЕНИЯ¹¹

В настоящей международной заявке Международный поисковый орган выявил несколько изобретений:

1. ☐ Т. к. все необходимые дополнительные пошлины (тарифы) были уплачены своевременно, настоящий отчет о международном поиске охватывает все пункты формулы изобретения, по которым можно провести поиск.
2. ☐ Т. к. не все необходимые дополнительные пошлины (тарифы) были уплачены своевременно, настоящий отчет о международном поиске охватывает лишь те пункты формулы изобретения, за которые были уплачены пошлины (тарифы), а именно:
3. ☐ Необходимые дополнительные пошлины (тарифы) не были уплачены своевременно. Следовательно, настоящий отчет о международном поиске ограничивается изобретением, упомянутым первым в формуле изобретения; оно охвачено пунктами:

Замечания по возражению

- ☐ Уплата дополнительных пошлин (тарифов) за поиск сопровождалась возражением заявителя
- ☐ Уплата дополнительных пошлин (тарифов) за поиск не сопровождалась возражением заявителя