

227708

MEMORIA DESCRIPTIVA

KALLER & CO Aktiengesellschaft. A L E M A N I A.-

17



227708

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "Un procedimiento de obtención de un material sensible a la luz para la diazotipia" - - - - -

a favor de: KALLE & CO., Aktiengesellschaft, de nacionalidad alemana, domiciliada en 25, Rheinstrasse, WIESBADEN-BIEBRICH (Alemania).

- - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

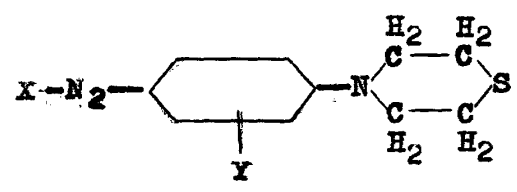
Los diazocompuestos con un átomo de nitrógeno terciario en posición para, que desde el punto de vista de su constitución se han de considerar como derivados de la p-fenilendiamina unilateralmente diazotada, cuyo segundo grupo amino está dos veces substituido, han alcanzado en la diazotipia una considerable importancia práctica, como componentes sensibles a la luz. Entre otros, también han sido ya propuestos para fines de fotocalco diazocompuestos de este tipo de la p-fenilendiamina con un átomo de nitrógeno terciario, en los cuales este átomo de nitrógeno terciario de la p-fenilendiamina es al mismo tiempo miembro de un sistema anular heterocíclico. Esto se cumple, por ejemplo, en los diazocompuestos que se obtienen de N-aminofenil-piperazi-



227708

nas o N-aminofenil-morfolinás.

El procedimiento objeto de la patente de invención permite obtener un nuevo material sensible a la luz para diazotipia, en el cual el componente sensible a la luz es un diazocompuesto que se ha preparado partiendo de una p-fenilenodiamina con un grupo amino terciario. Se ha encontrado que se obtiene un material para diazotipia de excelentes propiedades, si se prepara la capa sensible a la luz empleando diazocompuestos correspondientes a la fórmula general:



en la cual X representa un radical ácido, y la Y, hidrógeno, alcoholo, alcoxi o halógeno.

Según el azocomponente empleado, que o bien puede añadirse a la solución que sirve para preparar la capa sensible a la luz del diazocompuesto de una N-p-diazofenil-tiomorfolina destinado a utilizarse de acuerdo con la invención (material para diazotipia, de dos componentes), o bien puede aplicarse, junto con el revelador alcalino que se ha de emplear, al material ya expuesto a la luz (material para diazotipia, de un componente), se obtienen fotocalcos de tonos azules, pardos o amarillos muy fuertes.

Es de importancia técnica considerable el buen poder cubriente que poseen frente a los rayos luminosos con longitudes



de onda de 2.500 a 4.000Å en la región ultravioleta del espectro los colorantes amarillos y pardo-amarillentos obtenibles con el material cuya naturaleza está de acuerdo con la invención. Los fotocalcos hechos de acuerdo con la invención, sobre papeles transparentes, empleando azocomponentes que dan por resultado colorantes amarillos, constituyen excelentes originales intermedios para su reproducción sobre papeles de diazotipia. Los diazocompuestos que de acuerdo con la invención se han de emplear como substancias sensibles a la luz presentan, en comparación con los diazocompuestos derivados de las N-aminofenil-morfolinas, la ventaja de que dichos diazocompuestos, que en estado de disolución en disolventes orgánicos se aplican sobre soportes hidrófobos, son absorbidos muy bien por esta clase de soportes, por ejemplo de acetilcelulosa, con lo cual se alcanza un contraste mejor. Si los soportes son transparentes, se obtiene un material sensible a la luz que permite la confección de originales intermedios de excelente cubrimiento y dimensiones estables, los cuales, en comparación con los originales intermedios de material diazotípico conocido, presentan un contraste de imágenes mucho mejor.

En el caso de los diazocompuestos correspondientes a la fórmula general arriba citada, se trata principalmente de sales de diazonio y sales dobles de la N-p-diazofenil-tio-morfolina misma. A éstos equivalen los diazocompuestos que, en el anillo bencénico de la molécula, tienen con carácter de substituyentes grupos alcoholilo, grupos alcoxi o átomos de ha-



- 4 -

227708

lógico.

Los diazocompuestos producidos de acuerdo con la invención, para utilizarlos como sustancias sensibles a la luz no son todavía descritos en la literatura. Se preparan según métodos de por sí conocidos partiendo de la N-feniltiomorfina, o de las N-feniltiomorfina substituídas en el núcleo fenilo por halógeno, alcohol o aloxi, por ejemplo a través de nitrosocompuestos que luego se reducen a los correspondientes aminocompuestos, o mediante la conversión en colorantes azoicos por acoplamiento con diazocompuestos, después de lo cual los azocolorantes se transforman en las aminofeniltiomorfina. De las N-aminofeniltiomorfina se obtienen los diazocompuestos, o bien sus sales o sales dobles del modo directamente conocido. Las sales y las sales dobles son sustancias de color amarillo, que cristalizan bien.

E J E M P L O 1

Se disuelven en 50 centímetros cúbicos de agua

- 1,0 gramos de fluoborato del diazocompuesto derivado de la N-4'-aminofenil-(1')-tiomorfolina,
- 2,0 gramos de ácido cítrico,
- 1,0 gramos de sulfato aluminico,
- 2,5 gramos de tiourea,
- 1,5 gramos de ácido bórico y
- 0,5 gramos de éter pirocatequin-mono- β -oxitílico,

y se aplica extendida la solución sobre una de las caras



- 5 -

227708

de un papel transparente. El papel así convertido es sensible a la luz y secado, una vez expuesto a la luz debajo de un modelo transparente, y revelado con gas amoníaco, da intensos calcos de color amarillo parduzco, los cuales, debido al alto poder cubriente de la imagen, pueden usarse muy bien como originales intermedios.

La N-4'-diazofenil-(1')-tiomorfolina se obtiene disolviendo la N-feniltiomorfolina, conocida por la literatura, en forma de sal clorhídrica, en dimetilformamida, transformándola a una temperatura de 0 a 5° en el nitrosocompuesto mediante solución de nitrito sódico, y reduciendo el nitrosocompuesto al principio con zinc en polvo (échese con cuidado) con refrigeración. Se succiona la mezcla de reacción y se diazota el clorhidrato de la N-4'-aminofenil-(1')-tiomorfolina, contenido en la solución incolora, por adición de ácido clorhídrico concentrado y nitrito sódico disuelto, a una temperatura de 0 a 5°. El diazocompuesto se separa cristalizado en forma de sal doble de cloruro de zinc. Partiendo de 270 gramos de N-feniltiomorfolina, se obtienen 300 gramos de sal doble de cloruro de zinc de N-4'-diazofenil-(1')-tiomorfolina en bruto. Se purifica, filtrando su solución acuosa a través de carbón animal y haciendo precipitar, por salado con cloruro sódico, la sal doble de cloruro de zinc purificada del filtrado. Los cristales, amarillos, funden con descomposición en un intervalo de 165 a 167°. Si se añade a la solución filtrada de la sal doble de cloruro de zinc ácido fluobórico (al 50 %), se obtiene el fluoborato de la N-4'-diazofenil-(1')-tio-



se disuelven en 75 centímetros cúbicos de agua. Se mezcla la solución con la solución de 2,8 gramos de sal doble de cloruro de zinc del diazocompuesto derivado de la N-4'-aminofenil-(1')-tiomorfolina en 25 centímetros cúbicos de agua, y la mezcla se emplea para preparar papel para diazotipia. Por medio de este papel se obtienen calcos de fuertes colores azules.

En vez de la sal doble del cloruro de zinc del diazocompuesto derivado de la N-4'-aminofenil-(1')-tiomorfolina, puede utilizarse con el mismo buen resultado la sal doble de cloruro de cadmio (3,0 gramos) o la sal doble de tetracloruro de estaño (3,4 gramos) de este diazocompuesto.

Se obtiene la sal doble de cloruro de cadmio, añadiendo a una solución al 5 % aproximado de la sal doble de cloruro de zinc una solución al 17,5 % de cloruro de cadmio. La sal doble de cloruro de cadmio se precipita en forma de hermosos cristales de color amarillo y funde a 157° con descomposición.

La sal doble de tetracloruro de estaño precipita, al añadir a una solución al 5 % de sal doble de cloruro de zinc una solución acuosa al 50 % aproximado de tetracloruro de estaño, en forma de agujitas amarillas. Funde con descomposición a 168°

EJEMPLO 4

Se disuelven:

1,2 gramos de sal doble de cloruro de zinc del



227708

diazocompuesto de la N-4'-amino-3'-
etoxi-fenil-(1')-tiomorfolina

2,0 gramos de ácido cítrico,

1,0 gramo de sulfato aluminico,

5 2,5 gramos de tiourea y

1,5 gramos de ácido bórico

en 50 centímetros cúbicos de agua y se añade a la solu-
ción 1 gramo de clorhidrato de 7-oxinafto-1,2-triazina.
El papel para fotocálco preparado con esta solución se
10 expone a la luz y se revela como de costumbre, con lo
cual proporciona calcos que presentan la imagen dibuja-
da con líneas de un color azul intenso.

En vez del diazocompuesto arriba citado, se puede
utilizar con el mismo buen resultado la sal doble de
15 cloruro de zinc del diazocompuesto de la N-4'-amino-3'-
metil-fenil-(1')-tiomorfolina para la preparación del
papel sensible a la luz.

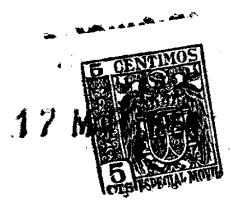
La N-4'-dialo-3'-etoxi-fenil-(1')-tiomorfolina se
prepara hirviendo m-etoxi-N,N-di- β -cloroetil-anilina
20 con sulfuro sódico y yoduro sódico cristalizados, a refluj-
jo en acetona acuosa (al 50 %) y extrayendo por tratamien-
to con éter, del producto de reacción privado de acetona,
la N-3'-etoxifenil-(1')-tiomorfolina. Esta constituye un
líquido que, a 12 milímetros de presión, hierve a tempera-
25 tura de 181 a 185°.

De la N-3'-etoxifenil-(1')-tiomorfolina se obtiene,
de un modo análogo al método de obtención indicado en el
ejemplo 1, primeramente el 4'-nitrosocompuesto, que luego



se suspende en dimetilformamida y se reduce con zinc en polvo al 4'-aminocompuesto, que luego se diazota del modo conocido, mediante nitrito sódico en solución clorhídrica, sin que para ello se tenga que separar dicho 4'-aminocom-
5 puesto. Precipita la sal doble de cloruro de zinc del diazocompuesto, la cual se puede purificar por filtración de su solución acuosa a través de carbón animal y adición de cloruro sódico al filtrado. Los cristales amarillos de la sal doble de cloruro de zinc de N-4'-diazó-3'-etoxifenil-(1')-
10 tiomorfolina funden con descomposición a temperatura de 165 a 167°.

De un modo análogo se prepara, partiendo de la 3-metil-N,N-di-*A*-cloroetil-anilina, primeramente la N-3'-metilfenil-(1')-tiomorfolina, que se obtiene en forma de aceite incoloro, de punto de ebullición 156°, a 12 milímetros de presión. Por medio de ésta y por método análogo al de preparación arriba descrito de la N-4'-diazó-3'-etoxifenil-(1')-
15 tiomorfolina, se produce el nitrosocompuesto, que se reduce con zinc en polvo. El aminocompuesto obtenido se somete a diazotación y el diazocompuesto formado precipita en forma de cristales de sal doble de cloruro de zinc. La purificación, tal como se ha descrito arriba, se efectúa por filtración a través de carbón animal de la sal doble en bruto, disuelta en agua, y adición de cloruro sódico al filtra-
20 do. Los cristales amarillos purificados de la sal doble de cloruro de zinc de N-4'-diazó-3'-metilfenil-(1')-tiomorfolina funden con descomposición a temperatura de 150 a 153°



17 M

227708

E J E M P L O 5

Se pinta un papel en crudo con una solución acuosa que contenga:

- 2 % de sal doble de cloruro de zinc de N-4'-
diazó-3'-cloro-fenil-(1')-tiomorfolina,
- 2 % de 1,3,6-naftalenotrisulfonato sódico y
- 0,5 % de ácido cítrico.

El papel sensible a la luz, secado, se expone a la luz debajo de un modelo, y luego se revela con una solución acuosa que contiene 0,5 % de floroglucina y 0,4 % de recorsina, alcalinizando por adición de bórax y carbonato sódico. Los calcos que se obtienen ofrecen una imagen de colores pardos intensos.

La preparación de la N-4'-diazó-3'-clorofenil-(1')-tiomorfolina se efectúa de modo análogo a la preparación de la N-4'-diazó-3'-etoxi-fenil-(1')-tiomorfolina. Como material de partida se toma la m-cloro-N,N-di- α -cloroetilaminilina, la cual, tal como se ha descrito arriba, por ebullición a reflujo, se convierte en N-3'-clorofenil-(1')-tiomorfolina, que es un aceite de color amarillo claro, que hierve a temperatura de 175 a 178°. Este compuesto se hace pasar a nitrosocompuesto, que luego se reduce con zinc en polvo. El aminocompuesto formado, sin aislamiento previo, se convierte en N-4'-diazó-3'-clorofenil-(1')-tiomorfolina, por diazotación con nitrito sódico. Siguiendo el procedimiento de trabajo anteriormente descrito, se forma la sal doble de cloruro de zinc de N-4'-diazó-3'-clorofe-



227708

nil-(1')-tiomorfolina, que forma cristales amarillos y funde con descomposición a temperatura de 169 a 171°.

E J E M P L O 6

Se disuelven

5

2,0 gramos de sal doble de tetracloruro de estaño del diazocompuesto de la N-4'-amino-2'-metoxi-fenil-(1')-tiomorfolina,

1,5 gramos de 2,3-dioxinaftaleno-6-sulfonato de Na,

10

2,0 gramos de ácido cítrico y
2,5 gramos de tiourea

en 75 centímetros cúbicos de agua. Esta solución se emplea para preparar papel sensible a la luz para diazotipia. Este papel proporciona, una vez expuesto a la luz debajo de un modelo y revelado a continuación con amoníaco gaseoso, calcos azules con un ligero matiz de violeta.

15

La N-4'-diazó-2'-metoxi-fenil-(1')-tiomorfolina se prepara del modo siguiente:

20

Se hierve o-metoxi-N,N-di-β-cloroetil-anilina con sulfuro sódico en acetona acuosa, con lo cual pasa a N-2'-metoxifenil-(1')-tiomorfolina. El producto de la reacción se obtiene en forma de aceite de color amarillo claro y punto de ebullición situado entre 159 y 160°(a 12 milímetros).

25

8 gramos de este producto se disuelven en 230 centímetros cúbicos de ácido acético glacial y se les añaden 2 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico concentrado. Mante-



niendo refrigerado a temperatura de 0 a 5°, se dejan caer
gota a gota en la solución 8 centímetros cúbicos de solu-
ción al 40 % de nitrito sódico y se agita la mezcla durante
2 horas sin volver a refrigerar. Así cristaliza el nitroso-
5 compuesto amarillo, que una vez succionado se recrystaliza
de su solución bencénica y se seca. El nitrosocompuesto se-
cado se disuelve en un poco de alcohol, y se reduce catalí-
ticamente sirviéndose de níquel de Raney. La solución al-
cohólica de la amina formada se reduce fuertemente de vo-
lumen por evaporación y se diazota la amina que se ha sepa-
10 rado por cristalización al enfriar. De la solución de dia-
zotación se hace separar el diazocompuesto, en forma de sal
doble de tetracloruro de estaño. Se obtienen cristales ama-
rillos que funden con descomposición a temperatura de 176 a
15 178°.

E J E M P L O 7

Sobre una hoja tensa y sujeta del poliester obtenido a
partir de etilenglicol y ácido tereftálico se aplica en del-
gada capa una solución al 10 % en acetona de una resina po-
liacrilica, obtenida por copolimerización de acrilato etílico
20 con acrilonitrilo. Una vez bien seca la capa de solución,
se extiende sobre esta capa de resina poliacrílica una solu-
ción sensibilizante que se ha obtenido disolviendo 1, 1
gramos de fluoborato del diazocompuesto de N-4'-aminofenil-
(1')-tiomorfolina, 0,7 gramos de 2-oxidifenilo, 7 gramos de
25 etilcelulosa de alto grado de etilación y viscosidad media y
1 gramo de ácido cítrico, en 150 centímetros cúbicos de al-



227708

cohol, y a la cual se han añadido aún antes de aplicarla
0,2 gramos de ácido bórico, 0,5 gramos de ftalato dibuti-
lico, 5 centímetros cúbicos de butanol y 5 centímetros cú-
bicos de tolueno. La solución sensibilizante aplicada se
5 seca a una temperatura de 90 a 100°, y se expone a la luz
debajo de un modelo del modo conocido. Después de revela-
da la hoja expuesta a la luz con amoníaco gaseoso, se obtie-
ne un calco de la imagen del modelo, de tonos amarillos,
el cual puede utilizarse como original intermedio, para la
10 obtención de nuevas copias, y cubre bien.

N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la pre-
sente memoria descriptiva se REIVINDICA la propiedad y la
explotación exclusiva de:

15 1.- Un procedimiento de obtención de un material sen-
sible a la luz para la diazotipia, esencialmente carac-
terizado por el hecho de preparar tal material partiendo de
la N-feniltiomorfolina o de los N-feniltiomorfolinas subs-
tituidas en el núcleo fenilo por un halógeno, alcohol o
alcoxi, que a través de los nitrosocompuestos son reduci-
20 dos a los correspondientes aminocompuestos, o mediante la
conversión en colorantes azoicos por acoplamiento con dia-
zocompuestos, transformando después los azocolorantes obte-
nidos en aminofeniltiomorfolinas, de las cuales se obtienen
los diazocompuestos o sus sales simples o dobles.

25 2.- Un procedimiento de obtención de un material sen-

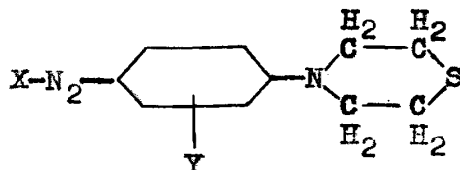


17 MA

- 14 -

227708

sible a la luz para la diazotipia, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que los diazocompuestos obtenidos responden a la fórmula general:



5 en la cual figuran la X con el significado de un radical ácido, y la Y con el significado de hidrógeno, alcohol, alcoxi o halógeno.

3.- "Un procedimiento de obtención de un material sensible a la luz para la diazotipia".

Consta la presente memoria de catorce hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 17 de Marzo de 1956.

P. p. de: KALLE & CO., Aktiengesellschaft,