



285864

**MEMORIA DESCRIPTIVA**  
que se acompaña a la solicitud de una

..... PATENTE DE INVENCION .....

por VEINTE..... años en España, por "MEJORAS EN LA FA-  
BRICACION DE MATERIAL HELIOGRAFICO".

.....  
.....  
a favor de

..... KALLE AKTIENGESELLSCHAFT .....

domiciliado en Wiesbaden-Biebrich, Alemania

.....  
.....  
**PRIORIDAD:** de la solicitud de patente alemana No.  
K 46.130 IXa/57b del 9 de Marzo 1.962

**INVENTORES:** Georg Werner y Gottlieb von Poser am-  
bos de nacionalidad alemana.



285304

Desde los comienzos de la diazotipia existe el deseo de aumentar la sensibilidad a la luz de los papeles empleados para la diazotipia, o sea, de encontrar nuevos compuestos diazóticos de mayor sensibilidad a la luz. En el último tiempo se ha reanimado todavía más este interés por diversos motivos y principalmente debido a ofrecerse en el mercado muchos aparatos copiadores baratos pero de poca intensidad luminosa, que como fuente de luz contienen los tubos fluorescentes, que hoy en día han alcanzado una gran difusión. Los papeles para diazotipia con tiempos de exposición muy cortos, ofrecen asimismo la posibilidad de poder confeccionar con ellos ampliaciones de microfilms en un tiempo aceptable, o bien de obtener fotocopias de originales viejos, que hayan adquirido una tonalidad fuertemente amarillenta, por el método de copia por contacto.

La patente belga nº 574.785 cita como compuestos diazóticos muy sensibles a la luz y destinados a material heliográfico, las sales 2,5-dialcoxi-4-morfolino-benzol-diazóticas. Todavía más sensibles a la luz, son las sales m-alcoxibenzol-diazóticas, conocidas por las patentes belgas nº 564.343 y 584.387, que en la posición p del grupo diazótico, llevan un sustituyente enlazado con el núcleo benzólico a través de un átomo terciario de nitrógeno. Los compuestos diazóticos del tipo citado en último lugar, poseen algunas cualidades especialmente ventajosas frente a los compuestos diazóticos correspondientes, que no poseen ningún grupo alcoxi. Están caracterizados por una velocidad de acoplamiento muy elevada, lo que les hace más apropiados para el procedimiento de un sólo componente. Asimismo son generalmente más claros los colorantes azóticos obtenidos con ellos, lo que en el lenguaje del diazotipista significa, que están comprendidos en el campo de color amarillo, pardo o rojo. Otra ventaja importante estriba, en que son de una sensibilidad a la luz considerablemente mayor, frente a los rayos de acción actínica de las lámparas de vapor de mercurio.



5

Este grupo de compuestos es, por lo tanto, muy apropiado, -  
en muchos respetos, para el empleo en la diazotipia. Ahora bien, a su  
empleo se opone en la mayoría de los casos, la circunstancia de que -  
los compuestos diazólicos del tipo mencionado, poseen tan sólo una esta  
bilidad muy pequeña.

10

A su gran sensibilidad frente a la luz, va unida, no sólo -  
una considerable sensibilidad frente al calor, sino que existe también  
una tendencia a desintegrarse incluso a temperatura ambiente normal, -  
desintegración que si bien tiene lugar en pequeña escala, si es sufi-  
ciente para impedir que estos compuestos diazólicos puedan en muchos ca  
sos ser utilizados prácticamente. Ello representa un inconveniente en  
los materiales heliográficos que contienen este grupo de compuestos -  
diazólicos, inconveniente que es de tanto más peso, en cuanto que las -  
exigencias puestas a los modernos materiales para diazotipia, son muy  
elevadas precisamente en lo que se refiere a la capacidad de almacena-  
miento de los papeles en estado no expuesto. La estabilidad de almace-  
naje desempeña además un papel muy importante, cuando se trata de que  
el material heliográfico ha de ser remitido a países, en los que nor-  
malmente reina una temperatura relativamente alta y, eventualmente, -  
también una humedad relativa bastante elevada. La estabilidad de los -  
compuestos diazólicos frente a las temperaturas altas, tiene también -  
una gran importancia, puesto que en muchos de los aparatos copiadores  
y reveladores hoy en día empleados, suelen actuar temperatura relativa  
mente altas sobre el papel heliográfico.

15

20

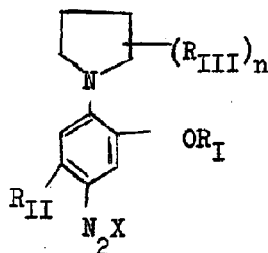
25

Se ha descubierto ahora, que un material heliográfico, que -  
como sustancia fotosensible contenga al menos un compuesto diazólico -  
del tipo más arriba citado, se hace considerablemente más estable para  
el almacenaje, si el compuesto diazólico corresponde a la fórmula gene-  
ral siguiente:

30



285864



5

en la que

R<sub>I</sub> es un grupo alcoholo con al menos un grupo hidroxilo libre;

R<sub>II</sub> hidrógeno, alcoholo o alcoxi;

R<sub>III</sub> hidrógeno o alcoholo;

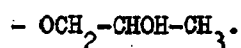
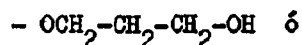
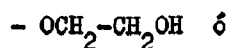
10

n la cifra 1 ó 2;

X un radical ácido orgánico o preferiblemente inorgánico, presente eventualmente como componente de una sal doble.

El grupo alcoxi -OR<sub>I</sub>, de cadena rectilínea o ramificada, que se encuentra en la posición m del grupo diazónico de la fórmula más arriba indicada, puede ser, en el material heliográfico según el invento, por ejemplo:

15



20

También los grupos alcoholo R<sub>I</sub> sustituidos por más de un grupo hidroxilo libre, repercuten favorablemente en la estabilización, sin reducir la sensibilidad frente a la luz. Preferentemente se emplean compuestos diazónicos, en los que el grupo hidroxialcohílico R<sub>I</sub> contenga hasta seis átomos de carbono.

25

Esta estabilidad al almacenaje más elevada, conseguida con el material heliográfico de acuerdo con el invento, no era previsible en manera alguna. Resulta sorprendente que se produzca en la determinada combinación del grupo pirrolidina con el grupo alcoxi que posee uno o más grupos de hidróxilo libres, combinación que es la que requiere el invento, mientras que la estabilidad al almacenaje de los materiales he

30



285864

liográficos con compuestos diazónicos que se diferencian de los empleados según el invento por el hecho de que su grupo alcoxi no contiene ningún grupo hidroxilo libre, no sobresale de manera similar.

5 El material heliográfico de acuerdo con el invento, puede ser fabricado también como un material de dos componentes, para su revelado con amoníaco. Así, por ejemplo, se pueden fabricar materiales heliográficos con una lámina portadora de un material sintético termoplástico en calidad de lámina de color, utilizando para ello, de la manera en sí conocida, componentes azóicos que, al acoplarse con los compuestos diazónicos, proporcionan una imagen en el color deseado.

10 El material heliográfico que, de acuerdo con el invento, contiene compuestos diazónicos del tipo propuesto por el invento, demostró que en la mayoría de los casos no se alteraba en condiciones de almacenaje normales durante un espacio de tiempo de tres meses, mientras que en los casos restantes únicamente empeoraba insignificadamente, con relación a su intensidad de color primitiva. Esta buena estabilidad para el almacenaje pudo comprobarse utilizando diversos componentes azóicos, tanto tratándose de un material de dos componentes para diazotipia de revelado en seco, como también cuando se trata de un material de un componente, de revelado semi-húmedo. Ahora bien, si se utilizan compuestos diazónicos, en los que el grupo alcoxi situado en posición  $m$  con relación al grupo diazónico, no contiene ningún grupo hidroxilo libre, entonces se puede observar, en iguales condiciones de ensayo, una ostensible reducción de la intensidad de color. Esta diferencia en la estabilidad de almacenaje, se hace evidente con mayor rapidez, cuando las condiciones de almacenaje son más rigurosas, por ejemplo, si el almacenaje tiene lugar a una temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$  y una humedad relativa del aire de 70%.

25 Una estabilidad de almacenaje muy elevada poseen también los materiales heliográficos fabricados con las sales 2,5-dialcoxi-4-morfo-  
30



285864

5

lino-benzol-diazóicas más arriba mencionadas. Ahora bien, los materia-  
les heliográficos de acuerdo con el invento se diferencian de estos úl-  
timos ventajosamente, debido a poseer una sensibilidad sustancialmente  
mayor frente a la luz. Otra ventaja con relación al conocido material  
heliográfico ya citado, estriba en que, en contraposición a éstos, son  
también apropiados para la fabricación de materiales de dos componen-  
tes, y ello de manera excelente.

10

En los ejemplos siguientes, siempre que se hable de l parte  
volumétrica, se trata de l c.c., y cuando se hable de l parte en peso, -  
de l g.

Ejemplos

15

1º) Un papel en bruto, de blanco puro y apropiado para fines heliográ-  
ficos, se tinta con una solución que, en 10.000 partes volumétricas de  
agua, contiene

20

- 300 partes en peso de ácido cítrico
- 400 partes en peso de tiourea
- 100 " de 1,3,6-naftalina y 1,3,7-sodio trisulfónico (mezcla)
- 150 " de una sal R (sodio 2-naftol-3,6-disulfónico)
- 100 " de triglicol (glicol trietilénico)
- 100 " de una sal doble de cloruro de - cinc del cloruro 4-pirrolidino-3-B-hidroxi-etoxi-benzoldiazóico

25

y se seca. Se obtiene así un papel heliográfico que, después de expues-  
to durante un tiempo extremadamente corto a la luz de una lámpara de -  
vapor de mercurio y de revelado con amoníaco gaseiforme, proporciona -  
una imagen violeta azulada de las partes no expuestas a la luz, sobre  
un fondo blanco puro.

30

El compuesto diazóico empleado en este ejemplo, se obtiene -  
de la manera siguiente:

522 partes en peso (3 moles) de 2-cloro-5-nitro-1-fenol se -



2034

5 disuelven en 600 partes volumétricas de etanol y se calientan hasta la ebullición bajo reflujo y agitando. Después se agregan, en cinco veces consecutivas, cada vez 300 partes volumétricas de lejía de sosa (con 20 partes en peso de NaOH por cada 100 partes volumétricas) y 120 partes volumétricas de alcohol B-cloro-etílico, que se hacen entrar por dos tubos separados y se dejan hervir cada vez durante media hora, menos la última vez, que se dejan hervir 1 1/2 horas. La solución caliente se vierte entonces, agitando, en 3000 partes volumétricas de agua de hielo, con lo que precipita el éter 2-cloro-5-nitro-fenol-B-hidroxi-  
10 etílico. Se filtra por succión, se lava con agua y seguidamente se recrystaliza desde 900 partes volumétricas de etanol. El rendimiento es de 550 partes en peso = 84 % de la teoría, en forma de cristales blancos de un punto de fusión de 116 a 117°C.

15 545 partes en peso de éter 2-cloro-5-nitro-fenol-B-hidroxi-etílico y 2750 partes volumétricas de pirrolidina, se hacen hervir durante 8 horas bajo reflujo, se vierte la solución sobre 5 partes volumétricas de agua de hielo, obteniéndose un producto de reacción de color rojo anaranjado, que se filtra por succión y se lava. Se cristaliza desde 1250 partes volumétricas de etanol. Su punto de fusión es de  
20 120 a 121°C.

25 504 partes en peso de N-(4-nitro-2-B-hidroxi-etoxi-fenil)-pirrolidina se reducen en 8000 partes volumétricas de ácido clorhídrico al 15 %, mediante adición racionada de 800 partes en peso de polvo de cinc, hasta que la solución se hace totalmente incolora. La temperatura asciende hasta 75°C. Se agregan 30 partes en peso de "Carboraffin" (carbón activo) y se filtra la solución. El filtrado se deja enfriar y se diazota después de agregarle 400 partes volumétricas de ácido clorhídrico al 30 %, con 1000 partes volumétricas de una solución 2n de nitrato sódico, que se incorporan lentamente a 5-10°C, mientras se agita.  
30 Mediante la incorporación de 1800 partes volumétricas de cloruro sódico



co, se precipita la sal doble de cloruro de cinc del cloruro 4-pirrolidino-3-B-hidroxi-etoxi-benzoldiazóico. Para su purificación se disuelve en 5500 partes volumétricas de agua, se le agregan 50 partes en peso de "Carboraffin" y se vuelve a precipitar con 1,1 partes en peso de cloruro sódico. Se obtiene en forma de cristales finos amarillentos.

2º) Un papel se trata con una solución que, en 10000 partes volumétricas de agua, contiene:

	300	partes en peso de ácido cítrico
	400	" de tiourea
10	50	" de 1,3,6-naftalina y 1,3,7-sodio trisulfónico (mezcla
	100	" de diresorcina (2,4,2',4')
	y 120	" de una sal doble de cloruro de estaño del cloruro 4-pirrolidino-3-B-hidroxi-propoxi-benzoldiazóico

y se seca. Se obtiene un papel heliográfico que, una vez expuesto a la luz de una lámpara de vapor de mercurio y revelado con amoniaco gaseiforme, proporciona copias de color pardo amarillento.

Si se aplica esta solución sobre un portador de capa transparente apropiado, por ejemplo, un papel transparente barnizado superficialmente, entonces se obtiene un material bien apropiado para la fabricación de originales intermedios de buen poder de cubrición.

La doble sal de cloruro de estaño del cloruro 4-pirrolidino-3-B-hidroxi-propoxi-benzoldiazóico, empleada en este ejemplo, se obtiene de manera similar a la del compuesto diazóico del ejemplo 1º., a saber, de la manera siguiente:

87 partes en peso de 2-cloro-5-nitro-1-fenol se disuelven en 200 partes volumétricas de etanol, se les agregan 142 partes en peso de 1-cloro-propanol-(2) y se hace hervir la mezcla a reflujo. En el transcurso de una hora se agregan, a gotas, 200 partes volumétricas de lejía de sosa (con 20 partes en peso de NaOH por cada 100 partes volu-



85864

5.

métricas) y se sigue hirviendo durante otras 3 horas. La mezcla de la reacción se mezcla con 1200 partes volumétricas de agua, con lo que precipita el éter 2-cloro-5-nitro-fenol-B-hidroxi-propílico. Se filtra por succión, se lava con agua de hielo y se recristaliza desde 3500 partes volumétricas de agua. Se obtienen 89 partes en peso, es decir, 77 % de la teoría. El punto de fusión del producto es de 60 - 63°C.

10

Hirviendo durante 8 1/2 horas con pirrolidina y recristalizando desde etanol, se obtienen cristales amarillos de la N-(4-nitro-2-B-hidroxi-propoxi-fenil)-pirrolidina. Su punto de fusión es de 100,5 a 102°C. Se reduce catalíticamente en un autoclave, junto con hidrógeno y un catalizador de níquel, obteniéndose la base cristalina de la N-(4-amino-2-B-hidroxi-propoxi-fenil)-pirrolidina. De esta base se diazotan 19 partes en peso, en 80 partes volumétricas de ácido clorhídrico al 15 % con 32 partes volumétricas 2n. de una solución de nitrito sódico a 5 a 10°C, se disuelve la solución diazotada mediante filtración a través de carbón y se precipita el compuesto diazótico mediante la adición de cloruro sódico y 50 partes en peso de una solución de cloruro de estaño. Después de filtrar por succión, se disuelve en 600 partes volumétricas de agua, se libera de impurezas agregando "Carboraffin" a la solución y filtrándola, y del filtrado se hace precipitar el compuesto con cloruro sódico y una solución de cloruro de estaño. Se obtienen 11,5 partes en peso de la sal doble de cloruro de estaño del cloruro 4-pirrolidino-3-B-hidroxi-propoxi-benzoldiazótico, en forma de finos cristales pardos.

15

20

25

3º) Se trata un papel con una solución que, en 10000 partes volumétricas de agua, contiene:

300 partes en peso de ácido cítrico

300 partes en peso de tiourea

25 " de 1,3,6-naftalina y 1,3,7-sodio tri sulfónico (mezcla)

30

70 " de B-etanolamida del ácido hidroxi-naftólico



285864

y 100 partes en peso del compuesto diazótico empleado en el Ejemplo 2º

5 y se seca. Se obtiene un papel muy sensible a la luz. Después de revelado con amoníaco gaseiforme, proporciona imágenes de un azul puro que, entre otras cosas resultan muy apropiadas para la confección de reamplificaciones directas.

4º) Un papel se trata con una solución que, en 10000 partes volumétricas de agua, contiene:

	400	partes en peso de ácido cítrico
10	400	" de tiurea
	150	" de 1,3,6-naftalina y 1,3,7-sodio trisulfónico (mezcla)
	150	" de sulfuro de dirresorcina (2,4,2',4')
	y 200	" de sal doble de cloruro de estaño del cloruro 4-pirrolidina-3-B, y -dihidroxi-propoxi-benzoldiazótico

15 y se seca. Se obtiene un papel heliográfico, que al cabo de un tiempo de exposición extremadamente breve y después de revelado con amoníaco gaseiforme, proporciona una imagen de color pardo amarillento.

20 La sal doble de cloruro de estaño del cloruro 4-pirrolidino-3-B, y -dihidroxi-propoxi-benzoldiazótico, empleada en este ejemplo, se obtiene de manera similar a la de los compuestos diazóticos empleados en los ejemplos precedentes, a saber, de la manera siguiente:

25 87 partes en peso de 2-cloro-5-nitro-fenol se disuelven en 200 partes volumétricas de etanol, agregándose a la solución 165,8 partes en peso de  $\alpha$ -clorhidrina. La mezcla se calienta bajo reflujo hasta la ebullición, y en el transcurso de una hora se le agregan a gotas, 200 partes volumétricas de lejía de sosa (con 20 partes en peso de NaOH por cada 100 partes volumétricas), y a continuación se sigue hirviendo bajo reflujo durante otras 2 horas. Se deja enfriar la mezcla de la reacción, con lo que precipita el éter 2-cloro-5-nitro-fenol-B, y -dihidroxi-

30



propílico, en forma de cristales amarillentos. Se filtra por succión, se lava y seguidamente se recristaliza desde etanol al 50 %, con lo que se obtiene en forma de finos cristales de color marfil y con un rendimiento de 82 % y un punto de fusión de 78 a 80°C.

5

Para la condensación se hierven 24,8 partes en peso del éter 2-cloro-5-nitro-fenol-B,  $\gamma$ -dihidroxi-propílico obtenido, junto con 125 partes volumétricas de pirrolidina, todo ello durante 8 horas y bajo -reflujo. Después de terminada la reacción se precipita con agua la N-(4-nitro-2-B,  $\gamma$ -dihidroxi-propoxi-fenil)-pirrolidina producida. Se filtra por succión, se lava y se recristaliza desde 400 partes volumétricas de etanol. Precipita en forma en cristales de color amarillo oro, totalmente libres de cloro. Ello es necesario para su tratamiento ulterior. El rendimiento asciende a 73 % de la teoría, siendo el punto de fusión de 158 a 159°C.

10

15

Para la reducción del compuesto diazónico obtenido, se procede convenientemente por vía catalítica. Para ello se calientan en un autoclave a 90°C, 14 partes en peso de N-(4-nitro-2-B,  $\gamma$ -dihidroxi-propoxi-fenil)-pirrolidina, junto con 200 partes volumétricas de etanol y 30 partes volumétricas de una suspensión alcohólica de níquel con hidrógeno a aproximadamente 80 atmósferas de sobrepresión, hasta que da fin a la absorción de hidrógeno. Después de separar el níquel de la solución por medio de filtrado, y una vez que se ha extraído el etanol mediante destilación, se obtiene la base en forma de masa cristalina de color violeta oscuro.

20

25

12 partes en peso de N-(4-amino-2-B,  $\gamma$ -dihidroxi-propoxi)-pirrolidina se disuelven en 50 partes volumétricas de ácido clorhídrico al 15 %, se enfría la solución y se diazota con ayuda de 20 partes volumétricas de una solución 2n de nitrito sódico, que se incorporan lentamente. Después de una filtración a través de "Carboraffin", se precipita el compuesto diazónico con una solución al 50 % de cloruro de esta

30

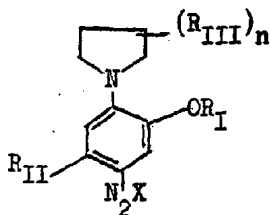


285864

ño y cloruro sódico. Este compuesto se lava con agua. Se obtienen 8,5 g de la sal doble de cloruro de estaño del cloruro 4-pirrolidino-3-B,γ - dihidroxi-propoxi-benzoldiazóico.

REIVINDICACIONES

5 1. Mejoras en la fabricación de material heliográfico del tipo en el cual se halla sobre un soporte en forma foliada una capa que contiene una substancia fotosensible, caracterizadas porque la substancia fotosensible de la capa contiene por lo menos una sal m-alcoixibenzoldiazóica, que en la posición p con relación al grupo diazóico, contiene un sustituyente enlazado con el núcleo benzóico a través de un átomo terciario de nitrógeno, y además caracterizadas porque el compuesto diazóico corresponde a la fórmula general



en la que

RI es un grupo alcohilo con al menos un grupo hidroxilo libre;

RII hidrógeno, alcohilo o alcoxi;

20 RIII hidrógeno o alcohilo;

n la cifra 1 ó 2;

X un radical ácido orgánico o preferiblemente inorgánico, presente eventualmente como componente de una sal doble.

25 2. Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque como compuesto diazóico, contiene una sal del cloruro 4-pirrolidino-3-hidroxi-etoxi-benzoldiazóico, del cloruro 4-pirrolidino-3-(B-hidroxi)-propoxi-benzoldiazóico o del cloruro 4-pirrolidino-3-B,γ -dihidroxi-propoxi-benzoldiazóico.

30 3. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "MEJORAS EN LA FABRICACION



285864

DE MATERIAL HELIOGRAFICO".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de trece páginas escritas a máquina.

Madrid, 8 de Marzo de 1.963

ALFONSO UNGRIA

P.P.

5

10

15

20

25

30