

14 ABR 1904

P.- 27.011

B.O. 3886 HvW.



14 ABR 1904

302185

302185

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E      D E      I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CHEMISCHE FABRIEK D. VAN DER GRINTEN N.V.,  
entidad holandesa establecida en Venlo, Holanda, por:  
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE MATERIAL DE  
DIAZOTIPIA"

La presente invención se refiere a un material de diazotipia que contiene un compuesto diazo de un tipo nuevo. Este material de diazotipia puede ser, por ejemplo, el llamado material de diazotipia de un componente, que se revela con un revelador líquido, el llamado material de diazotipia de dos componentes, que se revela con ayuda de vapor de amoníaco, o un material de diazotipia que se puede revelar por calor.

En el Informe Final FIAT, páginas 137 y 138, y en la Memoria descriptiva de la patente holandesa 51.536



se describen varios éteres 4-diazo-2,5-dialcoxifeniltioalcohflicos, -cicloalcohflicos, -aralcohflicos y -aríflicos para sensibilizar materiales de diazotipia. Sin embargo, solo han resultado tener valor práctico los éteres 4-diazo-2,5-dialcoxifeniltioaríflicos, particularmente los éteres 4-diazo-2,5-dimetoxi- y dietoxifeniltio (o y p) tolíflicos (compárese con la Memoria descriptiva de la patente británica 759.045 y la Memoria descriptiva de la patente alemana 896.591).

10 El material de diazotipia de un componente, sensibilizado con tales compuestos, proporciona copias que muestran imágenes finas de colorantes azoicos, por exposición para obtener imagen y revelado según el llamado método de la capa fina, mediante reveladores de flo-  
15 roglucina débilmente ácida, tamponizada, las cuales son muy atractivas debido a su elevada calidad de persistencia. Sin embargo, los colorantes azoicos solo tienen una absorción baja de la radiación de la parte del espectro próxima al ultravioleta, radiación con cuya ayuda se hacen copias en el procedimiento de diazotipia.  
20 Esto implica el que las copias sobre materiales de diazotipia traslúcidos, sensibilizados con tales compuestos diazo, no sean muy adecuadas, si es que lo son algo, para su uso como las llamadas copias intermedias de las  
25 que se hacen otras copias.

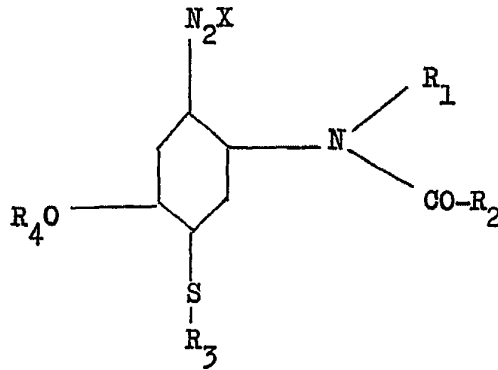
Juzgando por las normas modernas, los materiales de diazotipia sensibilizados con los éteres 4-diazo-2,5-dialcoxifeniltiotolíflicos tienen una sensibilidad a la luz moderada. Además, con los reveladores de flo-  
30 roglucina débilmente ácidos sucede a menudo que tal



material de diazotipia de un componente se revela con demasiada lentitud, en particular cuando no se calienta la copia después de aplicar el líquido revelador.

Se ha descubierto que los compuestos diazo de fórmula general:

10



15

donde X representa un anión,  $R_1$  representa un radical alcohilo, alcohilo ramificado, cicloalcohilo o aralcohilo,  $-CO-R_2$  representa un radical acilo,  $R_3$  representa un radical orgánico saturado o no saturado (incluyendo el grupo ciano), y  $R_4$  representa un radical alcohilo, alcohilo ramificado, cicloalcohilo, aralcohilo o arilo, se copulan de forma considerablemente más rápida, al tiempo que producen colorantes azoicos de buen contraste, y que con fenoles polivalentes, tales como resorcina y floroglucina, dan a menudo colorantes azoicos que tienen una absorción de la radiación ultravioleta mayor que los compuestos diazo 2,5-dialcoxibenceno correspondientes.

20

25

En consecuencia, el material de diazotipia sensibilizado con estos nuevos compuestos diazo se revela mucho más rápidamente que el material de diazotipia sensibilizado con los compuestos 2,5-dialcoxi correspondientes y, cuando se usan fenoles polivalentes como componentes de la copulación azoica, produce a menudo copias con colo-

30



rantes azoicos que tienen mejor absorción de la radiación ultravioleta.

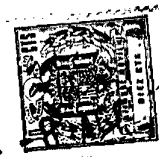
En la definición anterior, por acilo se debe entender el radical -CO-R, donde R es hidrógeno o un radical orgánico. Tal interpretación del acilo es corriente en la literatura relativa a la diazotipia. Compárense las Memorias descriptivas de las patentes británicas 615.774, 347.430 y 539.031.

Los radicales orgánicos saturados o no saturados  $R_3$ , según la definición anterior, incluyen radicales alifáticos y cicloalifáticos saturados y no saturados, radicales aromáticos, radicales acilo y el grupo ciano.

El material de diazotipia según la presente invención es, preferiblemente, un material de diazotipia de un componente. Por revelado con reveladores de floroglucina débilmente ácida produce copias con imágenes de colorante azoico de marrón a negro, y por revelado con reveladores de floroglucina débilmente alcalina produce copias con imágenes de colorante azoico de marrón algo más claro.

En una forma concreta de realización de la presente invención se emplea un material de diazotipia de un componente, adecuado para ser usado como placa de impresión planográfica sensible a la luz, sobre el cual se forma una imagen hidrófoba receptora de tinta, por exposición para obtener imagen y revelado con un líquido que contiene un componente de copulación azo.

Sin embargo, el material de diazotipia según la presente invención puede ser también un material de diazotipia de dos componentes. En tal material se usa



preferiblemente un componente azo de copulación lenta,  
 tal como 2-hidroxi-8-biguanidinonaftaleno, ácido 2-  
 hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico, o 7'-hidroxi-1',2',4,5-  
 naftimidazol. El material de diazotipia según la presen-  
 5 te invención puede ser también un material de diazotipia  
 que se pueda revelar por calor, por ejemplo un material  
 tal como el descrito en la Memoria de la patente britá-  
 nica 815.005 o en la Solicitud de patente holandesa  
 272.831.

10 El material de diazotipia según la presente inven-  
 ción puede contener un soporte opaco, tal como un papel  
 blanco o lienzo opaco, o un soporte transparente tal co-  
 mo papel vegetal, papel tela, folio de éster de celulosa,  
 folio de poliéster, papel hecho transparente y similares.

15 El compuesto diazo se puede aplicar directamente sobre  
 la superficie del soporte, o puede estar presente en una  
 capa de película hidrofílica que puede estar o no estar  
 unida al soporte mediante una o más subcapas.

Lo que sigue es una enumeración, aunque no completa,  
 20 de los compuestos de diazonio que se pueden usar como  
 material de diazotipia, según la presente invención:

- éter (4-diazo-5-N-acetil-N-metilamino-2-metoxi)feniltio-  
 etílico,
- éter (4-diazo-5-N-acetil-N-metilamino-2-n-butoxi)fenil-  
 25 tioetílico,
- éter (4-diazo-5-N-acetil-N-metilamino-2-ciclopentoxi)fe-  
 niltioetílico,
- éter (4-diazo-5-N-benzoil-N-metilamino-2-butoxi)fenil-  
 tioetílico,
- 30 éter (4-diazo-5-N-acetil-N-etilamino-2-metoxi)feniltio-



- bencílico,
- éster (4-diazo-5-N-butiril-N-etilamino-2-metoxi)feniltio
- bencílico,
- éster (4-diazo-5-N-acetil-N-metilamino-2-(4'-cloro)fe-
- 5 noxi)feniltio(4'-metil)fenílico,
- bis-(N-metil)(N-2'-diazo-4'-metoxi-5'-(4''-metil)-fenil-
- tiofenil)amida oxálica,
- éster (4-diazo-5-N-etoxicarbonil-N-metilamino-2-metoxi)-
- feniltioetílico,
- 10 éster (4-diazo-5-N-etoxicarbonil-N-metilamino-2-n-butoxi)-
- feniltioetílico,
- éster (4-diazo-5-N-etoxicarbonil-N-metilamino-2-metoxi)fe-
- niltiocarboximetílico,
- éster (4-diazo-5-N-etoxicarbonil-N-metilamino-2-metoxi)-
- 15 feniltiopotasio sulfometílico,
- éster (4-diazo-5-N-etoxicarbonil-N-metilamino-2-metoxi)-
- feniltio-2'-hidroxietílico,
- éster (4-diazo-5-N-etoxicarbonil-N-metilamino-2-metoxi)-
- feniltio-2'-metil-4',4'-dimetilpentílico,
- 20 éster (4-diazo-5-N-etoxicarbonil-N-metilamino-2-metoxi)-
- feniltioalílico,
- éster-(4-diazo-5-N-etoxicarbonil-N-metilamino-2-metoxi)-
- feniltiobencílico,
- éster (4-diazo-5-N-etoxicarbonil-N-metilamino-2-metoxi)-
- 25 feniltio(4'-metil)fenílico,
- éster (4-diazo-5-N-isobutoxicarbonil-N-metilamino-2-meto-
- xi)feniltioetílico,
- éster (4-diazo-5-N-benciloxicarbonil-N-metilamino-2-meto-
- xi)feniltioetílico,
- 30 éster (4-diazo-5-N-fenoxicarbonil-N-metilamino-2-metoxi)-



- feniltioetílico,  
éter (4-diazo-5-N-isobutoxicarbonil-N-metilamino-2-me-  
toxi)feniltio(4'-metil)fenílico,  
éter (4-diazo-5-N-benciloxicarbonil-N-metilamino-2-me-  
5 toxi)feniltio(4'-metil)fenílico,  
éter (4-diazo-5-N-fenoxicarbonil-N-metilamino-2-metoxi)-  
feniltio(4'-metil)fenílico,  
bis-(N-metil)(N-2'-diazo-4'-metoxi-5'-etilfenil)  
amida adípica,  
10 4-etoxicarboniltio-5-metoxi-2-N-etoxicarbonil-N-n-butil-  
aminodiazobenceno,  
4-cianotio-5-metoxi-2-N-etoxicarbonil-N-metilaminodiazob-  
enceno,  
éter (4-diazo-2-metoxi-5-N-metil-N-2'-cloroetoxicarbo-  
15 nilamino)feniltioetílico,  
éter (4-diazo-2-metoxi-5-N-metil-N-2'-dietilaminoetoxi-  
carbonilamino)-feniltioetílico,  
éter (4-diazo-2-metoxi-5-N-2'-hidroxi-etil-N-benciloxi-  
carbonilamino)feniltioetílico,  
20 éter (4-diazo-2-benciloxi-5-N-metil-N-etoxicarbonilami-  
no)feniltioetílico,  
éter (4-diazo-2-metoxi-5-N-metil-N-etoxicarbonilamino)-  
feniltiopropargílico,  
éter (4-diazo-2-metoxi-5-N-isopropil-N-etoxicarbonil-  
25 amino)feniltio-p-tolílico,  
éter (4-diazo-2-metoxi-5-N-ciclohexil-N-etoxicarbonil-  
amino)feniltio-p-tolílico,  
éter (4-diazo-2-metoxi-5-N-bencil-N-acetilamino)feniltio-  
p-tolílico,  
30 éter (4-diazo-2-metoxi-5-N-metil-N-etoxicarbonilamino)-



feniltionaftílico,

éter (4-diazo-2-metoxi-5-N-metil-N-etoxicarbonilamino)-  
feniltio-homo-naftílico.

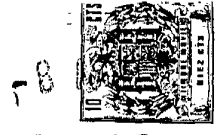
Estos compuestos diazo se aplican (preferiblemente)  
5 en forma de sus sales de diazonio, tal como cloruros,  
sulfatos, nitratos de diazonio, y sales dobles con clo-  
ruro metálico (por ejemplo cloroestannatos clorocinca-  
tos de diazonio), borofluoruros de diazonio, y simila-  
res. Se pueden aplicar separadamente en el material de  
10 diazotipia según la presente invención, o se pueden  
mezclar. Naturalmente, también se pueden usar en mezcla  
con compuestos diazo de otros tipos. Sin embargo, pues-  
to que tales mezclas tienen un contenido menor del com-  
puesto diazo según la descripción dada, el material de  
15 diazotipia según la presente invención que haya sido  
preparado con estas mezclas presentará en menor grado  
las ventajas descritas.

Los compuestos diazo con un grupo mercapto eteri-  
ficado en posición para, y aquellos que tienen un grupo  
20 aciltio en posición para se pueden preparar partiendo  
de 5-cloro-2-(alcohol, alcohol ramificado, cicloalcohol,  
aralcohol, o aril)oxi-1-nitrobenceno.

El 5-cloro-2-(alcohol, alcohol ramificado, ciclo-  
alcohol, o aralcohol)oxi-1-nitrobenceno se obtiene a  
25 partir del p-clorofenol, nitrando este producto y ete-  
rificando luego el grupo hidroxilo.

El 5-cloro-2-ariloxi-1-nitrobenceno se prepara a  
partir del 2,5-dicloronitrobenceno, para lo cual se  
funde este producto con un compuesto hidroxiarílico  
30 (fenol, naftol) e hidróxido potásico.

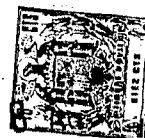
302185



El 5-cloro-2-(alcohol, alcohol ramificado, ciclo-  
 alcohol, aralcohol, o aril)oxi-1-nitrobenceno se reduce  
 a 5-cloro-2-(alcohol, alcohol ramificado, cicloalcohol,  
 aralcohol, o aril)oxianilina, cuyo grupo amino se acila  
 5 a continuación. El producto obtenido se nitra, y luego  
 se desacila. En la 5-cloro-4-nitro-2-(alcohol, alcohol  
 ramificado, cicloalcohol, aralcohol, o aril)oxianilina  
 así formada, el átomo de cloro se sustituye por un grupo  
 mono(alcohol, alcohol ramificado, cicloalcohol, o aral-  
 10cohol)amino, y luego el grupo amino libre por un átomo  
 de cloro (según Sandmeyer).

Con objeto de obtener los compuestos diazo con un  
 grupo mercapto eterificado en posición para, el 5-(al-  
 cohol, alcohol ramificado, cicloalcohol, aralcohol, o  
 15 aril)oxi-4-cloro-2-(alcohol, alcohol ramificado, ciclo-  
 alcohol, o aralcohol)amino-1-nitrobenceno así formado  
 se convierte, con un mercaptano, en 5-(alcohol, alcohol  
 ramificado, cicloalcohol, aralcohol, o aril)oxi-4-(sus-  
 tituyente)tio-2-(alcohol, alcohol ramificado, cicloal-  
 20cohol, o aralcohol)amino-1-nitrobenceno, el cual produc-  
 to se acila, por ejemplo con un carbocloruro o un éster  
 de ácido clorofórmico, y se reduce a 5-(alcohol, alcohol  
 ramificado, cicloalcohol, aralcohol, o aril)oxi-4-(sus-  
 tituyente)tio-2-N-acil-N-(alcohol, alcohol ramificado,  
 25 cicloalcohol, o aralcohol)aminoanilina, de la que se  
 produce el compuesto diazo de la forma corriente.

Con objeto de obtener los compuestos diazo con un  
 grupo aciltio-4-, se hace reaccionar 5-(alcohol, alco-  
 hil ramificado, cicloalcohol, aralcohol, o aril)oxi-4-  
 30 cloro-2-(alcohol, alcohol ramificado, cicloalcohol, o



aralcohol)amino-1-nitrobenzeno con  $\text{Na}_2\text{S}_2$  y un carbocloruro o un éster de ácido clorofórmico. El 4-aciltio-5-(alcohol, alcohol ramificado, cicloalcohol, aralcohol, o aril)oxi-2-N-acil-N-(alcohol, alcohol ramificado, cicloalcohol, o aralcohol)amino-1-nitrobenzeno así obtenido se reduce al compuesto amino correspondiente, el cual se diazota posteriormente.

Los compuestos diazo con un grupo cianotio-4- se preparan a partir de 4-(alcohol, alcohol ramificado, cicloalcohol, aralcohol, o aril)oxi-anilina, acilando, nitrando y desacilando sucesivamente este producto. La 4-(alcohol, alcohol ramificado, cicloalcohol, aralcohol, o aril)oxi-2-nitroanilina se convierte, según Sandmeyer, en el correspondiente compuesto cloro-1-, el átomo de cloro del cual se sustituye posteriormente con un grupo (alcohol, alcohol ramificado, cicloalcohol, o aralcohol)-amino. Este grupo amino se acila después. En el 2-N-acil-N-(alcohol, alcohol ramificado, cicloalcohol, o aralcohol)amino-5-(alcohol, alcohol ramificado, cicloalcohol, aralcohol, o aril)oxi-1-nitrobenzeno se introduce, en posición 4-, un grupo cianotio, haciendo reaccionar este producto con  $\text{Br}_2$  y  $\text{KCNS}$ . El compuesto diazo se obtiene del producto de reacción, por reducción y diazotación.

En general, se prefieren los compuestos diazo con un sustituyente (alcohol, alcohol ramificado, cicloalcohol, aralcohol, o aril)tio en posición 4-. Son fácilmente accesibles, y generalmente se copulan, al tiempo que producen imágenes de colorante azoico de color marrón más bien oscuro.



Por tanto, es un material atractivo el material de diazotipia según la presente invención, que contiene un compuesto diazo según la anterior fórmula general, donde el sustituyente  $R_3$  representa un radical alcoholo, alcoholo ramificado, cicloalcoholo, aralcoholo, o ari-  
5 lo.

Otros compuestos atractivos son los compuestos diazo según la anterior fórmula general, donde  $R_1$  representa un grupo alcoholo no ramificado con al menos 5  
10 átomos de carbono, preferiblemente con menos de 3 átomos de carbono. El material de diazotipia sensibilizado con estos compuestos diazo no solo tienen mayor actividad de copulación, sino también sensibilidad a la luz considerablemente mayor que el material de diazotipia que se ha sensibilizado con un compuesto 2,5-dialcoxi correspondiente. (Esto se pone en evidencia, por ejemplo, por exposición en un aparato de fotoimpresión  
15 equipado con una lámpara de vapor de mercurio de alta presión. El material de diazotipia según la presente invención, aquí mencionado, resulta a menudo ser más  
20 de una vez y media más sensible a la luz que el material de diazotipia correspondiente que se ha sensibilizado con el compuesto 2,5-dialcoxi correspondiente).

Entre los compuestos diazo según la anterior fórmula general, sobresalen aquellos en los que  $R_2$  representa un radical alcoxi, benciloxi o fenoxi, debido a que son más estables que los compuestos diazo correspondientes en los que  $R_2$  representa un radical alcoholo, bencilo o fenilo, y, además, a que las imágenes de colorante azoico formadas a partir de ellos son más oscuras  
30



y tienen mejor fijeza frente al agua, de forma que con esos compuestos diazo se puede hacer un material de diazotipia que produce copias con una imagen oscura, a menudo casi negra, de colorante azoico, la cual, no obstante el tono oscuro, tiene buena absorción de la radiación ultravioleta y no muestra exudación del colorante azoico tras el revelado.

Son compuestos muy atractivos los compuestos diazo según la anterior fórmula general, donde  $R_3$  representa un radical alcoholilo, alcoholilo ramificado, cicloalcoholilo, aralcoholilo, o arilo, y  $R_4$  un grupo metilo.

Partiendo del correspondiente tioéter 4-nitro-2,5-dimetoxifenílico, estos compuestos diazo se pueden preparar de forma sencilla y con buenos rendimientos calentando el éter en un autoclave con una amina primaria no aromática, con lo cual el grupo metoxi en orto respecto al grupo nitro se sustituye por un grupo amino monosustituído, posteriormente se acila el grupo amino así introducido, y el compuesto nitro resultante se convierte luego en el compuesto diazo de la forma usual.

Además, los compuestos diazo según la definición anterior se pueden aplicar mejor en líquidos sensibilizadores acuosos que los compuestos diazo correspondientes en los que  $R_4$  representa un grupo alcoholilo superior, junto con ácidos sulfónicos aromáticos, tal como el bien conocido estabilizante ácido naftalén-1,3,6-trisulfónico, sin que se formen precipitados en esos líquidos.

En Fiat 813, páginas 86, 87 y 1095, se describen compuestos diazo de benceno con un grupo N-acetil-N-metilamino en posición orto. Además, también pueden

302185

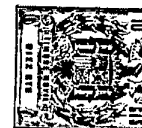


llevar sustituyentes metilo o metoxi. Estos compuestos diazo tienen baja sensibilidad a la luz y se copulan con gran actividad, formando colorantes azoicos desde amarillo de color muy claro hasta rojo, de poco contraste. Con estos compuestos diazo no se puede hacer en la práctica ningún material de diazotipia que sea adecuado.

En el material de diazotipia según la presente invención se pueden aplicar los agentes auxiliares corrientemente usados (en los materiales de diazotipia), por ejemplo ácidos, tal como ácido cítrico, ácido tartárico, y ácido bórico; estabilizantes, tal como ácidos benceno- y naftalenosulfónicos, ácido p-fenol-sulfónico, y sus sales solubles en agua; sales metálicas, tal como cloruro de cinc, cloruro de magnesio, sulfato de níquel, y alumbre; sustancias que sirven para aumentar la velocidad de revelado, tal como glicerina, polietilén glicol y urea; sustancias que mejoran la superficie, tal como sílice finamente dividida (coloide o no coloide), óxido de aluminio, sulfato bórico, almidón de arroz, etc.; aglutinantes, tal como gelatina, goma arábiga, éteres de celulosa, derivados de almidón, polialcohol vínlico; dispersiones de resinas sintéticas, tal como dispersiones de poliacetato de vinilo catiónico, no iónico, y aniónico; sustancias que sirven para mejorar el fondo de las copias, tal como tiourea.

Los reveladores de floroglucina que se emplean en el procedimiento de diazotipia de un componente varían a menudo en lo que respecta a composición y acidez. A

302185



continuación se describen tres reveladores de floroglucina débilmente ácidos y un revelador de floroglucina débilmente alcalino, los cuales se emplean en la práctica y se usan para revelado en los ejemplos que siguen más adelante:

5

El revelador A es una solución de:

4 g de floroglucina

0,1 g de acetoacetanilida

3 ml de sulfato de 2-etil 1-hexanol Tergitol 08

10

(de Union Carbide & Carbon Corp., New York 17, U.S.A.)

15 g de azúcar de remolacha

2,5 g de ácido benzoico

14 g de benzoato sódico

15

135 g de formato sódico

en 1000 ml de agua.

El pH de este líquido es aproximadamente 5,8.

El revelador B es una solución de:

6,5 g de floroglucina

20

4 g de resorcina

10 g de tiourea

2 g de la sal sódica del ácido butilnaftalén-sulfónico Sorbit P (de Geigy Chem. Corp., Ardsley, N.Y., U.S.A.)

25

14 g de formato sódico

22 g de benzoato sódico

49 g de citrato trisódico (2 aq.)

1,2 g de ácido cítrico

en 1000 ml de agua.

30

El pH de este líquido es 6,5.

302183



El revelador C es una solución de:

- 5 g de floroglucina
  - 1 g de resorcina
  - 3 g de fosfato dipotásico
  - 5 3 ml de Tergitol 08
  - 52 g de anhídrido maleico
  - 75 ml de solución de hidróxido potásico (13,5 N)
- en 1000 ml de agua.

El pH de este líquido es 6,9.

10 El revelador D es una solución de:

- 30 g de tiourea
  - 5,4 g de floroglucina
  - 6,5 g de resorcina
  - 1 g de la sal potásica del ácido hidroquinón-mono-
  - 15 sulfónico
  - 5 g de sorbita
  - 15 g de azúcar de remolacha
  - 50 g de tetraborato potásico (5 aq.)
  - 1,5 g de ácido isopropilnaftalén sulfónico
- 20 en 1000 ml de agua.

El pH de este líquido es aproximadamente 9,5.

Ejemplo 1

25 Una hoja de papel de base blanco, de 80 g/m<sup>2</sup>, para el procedimiento de diazotipia se sensibiliza con una solución de:

- 17,5 g de sal doble de cloruro de 4-benciltio-5-
- metoxi-2-N-butiril-N-etilaminobenceno diazonio
- y cloruro de cinc
- 30 4 g de ácido tartárico



1,5 g de ácido bórico

2,5 g de gelatina

30 ml de la dispersión de poliacetato de vinilo

Vinnapas H.60 (de Wacker Chemie G.m.b.H.,

5 Munich, Alemania)

1000 ml de agua,

y se seca.

La hoja de material sensible a la luz obtenido de esta forma se menciona en lo sucesivo como Hoja I.

10 Se sensibiliza otra hoja de papel de base de la misma clase con una solución similar a la anteriormente mencionada, en la que, sin embargo, se usa una cantidad equivalente de sal doble de cloruro de 4-benciltio-2,5-dimetoxibenceno diazonio y cloruro de cinc, en lugar de 17,5 g de sal de 4-benciltio-5-metoxi-2-N-butiril-N-etilaminobenceno diazonio.

15 La hoja así preparada se menciona en lo sucesivo como Hoja II.

20 En un aparato de exposición para el procedimiento de diazotipia, se expone la Hoja I bajo un dibujo de tinta transparente, hasta que todo el compuesto de diazonio bajo las partes libres de imagen del dibujo ha llegado exactamente a blanquearse. Luego se expone la Hoja II bajo el mismo dibujo, en el mismo aparato, durante un período de tiempo igual.

25 Ambas hojas se revelan con el revelador A anteriormente descrito, según el llamado método de la capa delgada. Aunque ambos compuestos de diazonio tienen gran actividad de copulación, se observa claramente que la  
30 imagen de la Hoja I se ha revelado más rápidamente que

302185



la de la Hoja II.

La copia obtenida con la Hoja I muestra una imagen marrón sobre un fondo blanco transparente. La copia obtenida con la Hoja II muestra una imagen negra sobre un fondo gris nebuloso.

El compuesto de diazonio usado en la Hoja I se prepara de la siguiente forma: se acetila, nitra y desacetila 5-cloro-2-metoxianilina. La 5-cloro-4-nitro-2-metoxianilina se convierte en 5-etilamino-4-nitro-2-metoxianilina como monoetilamina.

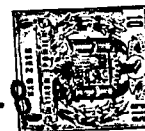
Este producto se diazota y se trata luego según Sadmeyer hasta obtener 5-etilamino-4-nitro-2-metoxi-1-clorobenceno, del que se obtiene el tioéter 5-etilamino-4-nitro-2-metoxifenilbencílico, que funde a 95-97° C, por reacción con bencilmercaptano. Este producto se convierte, con cloruro de butirilo, en el tioéter 5-N-etil-N-butirilamino-4-nitro-2-metoxifenilbencílico. El grupo nitro se reduce catalíticamente, y el grupo amino así formado se diazota, después de lo cual se obtiene el compuesto de diazonio en forma de clorocincato.

#### Ejemplo II

Un papel de base blanco, de 50 g/m<sup>2</sup>, para el procedimiento de diazotipia, que se ha hecho transparente con una solución alcohólica de resina, se sensibiliza con un líquido que contiene:

50 g de clorocincato adípico de bis(N-metil)(N-2'-dialo-4'-metoxi-5'-etiltiofenil)amida  
5 g de ácido tartárico

302185



1 g de ácido bórico  
2,5 g de goma arábiga  
30 ml de Vinnapas H.60  
1000 ml de agua,

5 y se seca.

Una hoja del papel de diazotipia muy sensible a la luz así preparado se expone bajo una carta que se ha escrito a máquina por un lado, hasta que el compuesto de diazonio bajo las partes de imagen blanca de la carta se ha blanqueado mucho, y luego se revela con el re-  
10 velador G, según el llamado método de la capa delgada.

La copia así obtenida muestra una imagen marrón sobre un fondo marrón claro nebuloso, y es eminentemente adecuada para su uso como original intermedio para  
15 hacer más copias.

El compuesto de diazonio usado en el ejemplo se prepara de la siguiente forma: se acetila y nitra 5-cloro-2-metoxi-anilina. La 5-cloro-4-nitro-2-metoxi-N-acetanilida se hace reaccionar con monometilamina, después de desacetilación. Posteriormente, en la 5-  
20 metilamino-4-nitro-2-metoxianilina así formada el grupo amino libre se sustituye por un átomo de cloro, por reacción de Sandmeyer. Haciendo que el 5-metilamino-4-nitro-2-metoxi-1-clorobenceno así formado reaccione con  
25 etilmercaptano, se obtiene 4-etiltio-2-metilamino-5-metoxi-1-nitrobenceno, el cual se acila con cloruro de adipilo para obtener bis(N-metil)(N-2'-nitro-4'-metoxi-5'-etiltiofenil)amida adípica. Este producto funde a  
30 190-192° C. Sus grupos nitro se reducen catalíticamente, después de lo cual se obtiene del compuesto diamino

302185



el clorocincato de bis-diazonio, de la forma corriente.

Ejemplo III

5 Se sensibiliza papel vegetal natural, de 80 g/m<sup>2</sup>,  
con la siguiente solución:

36,5 g de sal doble de cloruro de 4-(4'-metilfenil)-tio-5-metoxi-2-N-acetil-N-metilaminobenceno diazonio y cloruro de cinc,

6 g de ácido cítrico

10 30 g de la sal potásica del ácido benceno-,3-disulfónico

250 ml de etanol (96 %).

750 ml de agua

y se seca.

15 Una hoja del papel de diazotipia así obtenido se  
expone bajo un dibujo a tinta, hasta que el compuesto  
diazotipia bajo las porciones libres de imagen del dibujo  
se ha blanqueado mucho. Luego se revela con el revelador B. La copia muestra una imagen marrón sobre un fondo marrón claro nebuloso.

20 Si en el líquido anteriormente mencionado se hubiera usado sal doble de cloruro de 4-(4'-metilfenil)-tio-2,5-dimetoxibenceno diazonio y cloruro de cinc, el papel de diazotipia así obtenido habría sido menos sensible a la luz, habría tenido una velocidad de revelado menor, y habría proporcionado copias con una imagen de colorante azoico azul-negro que absorbe menos la radiación ultravioleta.

25 El compuesto de diazonio utilizado en el líquido sensibilizador anteriormente mencionado se prepara de

30



la siguiente forma: se acetila y luego se nitra 5-  
cloro-2-metoxianilina. Después de su desacetilación,  
la 5-cloro-4-nitro-2-metoxianilina, se convierte, con  
monometilamina, en 5-metilamino-4-nitro-2-metoxianili-  
5 na, producto en el que el grupo amino libre se susti-  
tuye por un átomo de cloro, por reacción de Sandmeyer.  
Haciendo que el 5-metoxi-4-cloro-2-metilamino-1-nitro-  
benceno así formado reaccione con p-tolilmercaptano, y  
acetilando luego el grupo 2-metilamino, se obtiene 5-  
10 metoxi-4-p-toliltio-2-N-metil-N-acetilamino-1-nitro-  
benceno, que funde a 154-155° C. Este compuesto nitro  
se reduce catalíticamente a la amina correspondiente,  
que luego se diazota. El compuesto de diazonio resul-  
tante se obtiene en forma de la sal doble con cloruro  
15 de cinc.

#### Ejemplo IV

Una capa de acetato de celulosa, de aproximada-  
mente 20 g/m<sup>2</sup>, aplicada sobre papel vegetal natural de  
20 aproximadamente 80 g/m<sup>2</sup>, se hidroliza superficialmen-  
te hasta una profundidad de aproximadamente 4 micras  
y, después de eliminar los productos químicos usados  
para la hidrólisis, por lavado con agua, se sensibili-  
za con la siguiente solución:

25 49,5 g de sal doble de cloruro de 4-etiltio-5-n-  
butoxi-2-N-acetil-N-metilamino-benceno diazonio  
y cloruro de cinc  
6 g de ácido tartárico  
1 g de goma arábica  
30 250 ml de etanol (96%)



750 ml de agua

y se seca.

Una hoja del papel de diazotipia así obtenido se expone bajo un dibujo lineal, hasta que todo el compuesto de diazonio bajo las porciones libres de imagen del dibujo se han blanqueado. Luego se revela con el revelador B.

La copia muestra una imagen de colorante azoico violeta-marrón, que tiene buena absorción de la radiación ultravioleta.

Si el líquido anteriormente mencionado hubiera contenido, en lugar del compuesto de 5-butoxi-2-N-acetil-N-metilamino diazonio, una cantidad equivalente de sal doble de cloruro de 4-etiltio-2,5-di-n-butoxi-benceno diazonio y cloruro de cinc, el papel de diazotipia así obtenido habría sido menos sensible a la luz, habría tenido menor velocidad de revelado, y habría proporcionado copias con imagen de colorante azoico azul oscuro, que absorbe menos la radiación ultravioleta.

El compuesto de diazonio usado en este ejemplo se puede preparar de la siguiente forma: se nitra p-clorofenol, y el 4-cloro-2-nitrofenol así obtenido se butila con bromuro de n-butilo, obteniendo éter 4-cloro-2-nitrofenil-n-butílico. Se reduce el grupo nitro de este producto, y el grupo amino así formado se acetila con anhídrido acético. El éter 4-cloro-2-acetilaminofenil-n-butílico se nitra, desacetila, y se hace reaccionar con monometilamina. Se obtiene éter 5-nitro-4-metil-amino-2-aminofenil-n-butílico. El grupo amino de este



producto se sustituye por un átomo de cloro, por diazo-  
tación y reacción de Sandmeyer, después de lo cual el  
producto así formado se convierte en 4-etiltio-5-n-  
butoxi-2-metilamino-1-nitrobenceno con etilmercaptano.  
5 Esta sustancia se hace reaccionar con cloruro de aceti-  
lo, como resultado de lo cual se obtiene 4-etiltio-5-  
butoxi-2-N-acetilamino-1-nitrobenceno, que funde a  
110° C.

El grupo nitro de este compuesto se reduce catali-  
10 ticamente, y el grupo amino así formado se diazota.

El compuesto de diazonio se obtiene en forma del  
clorocincato.

Ejemplo V

15 Un lienzo opaco de 150 g/m<sup>2</sup>, para el procedimiento  
de diazotipia, se sensibiliza con una solución de:

40 g de sal doble de cloruro de 4-etiltio-5-metoxi-  
2-N-benciloxi-carbonil-N-metilaminobenceno y  
cloruro de cinc

20 5 g de ácido tartárico  
2 g de ácido bórico  
300 ml de etanol (96 %)  
700 ml de agua

y se seca.

25 Una hoja del lienzo de diazotipia sensible a la  
luz así obtenido se expone para obtener imagen tal co-  
mo se describe en el Ejemplo II, y se revela con el  
revelador A.

La copia muestra una imagen negra sobre fondo gris  
30 nebuloso.

3001



Si se hubiera usado en lugar del compuesto de diazonio mencionado una cantidad equivalente de la sal correspondiente de 4-etiltio-2,5-dimetoxibenceno diazonio, se habría obtenido también una copia con una imagen negra sobre fondo gris nebuloso. Sin embargo, el material sensible a la luz habría tenido una sensibilidad a la luz considerablemente menor y una velocidad menor de revelado.

El compuesto de diazonio usado según el ejemplo se prepara de la siguiente forma:

Se acetila, nitra y desacetila 5-cloro-2-metoxianilina. La 5-cloro-4-nitro-2-metoxianilina así obtenida se convierte, con monometilamina, en 5-metilamino-4-nitro-2-metoxianilina, la cual se diazota y trata según Sandmeyer a continuación, obteniendo el correspondiente compuesto cloro, a partir del cual se prepara el tioéter 5-metilamino-4-nitro-2-metoxifenilético, convirtiéndolo con etilmercaptano. Este producto se convierte, con el éster bencílico del ácido clorofórmico, en 4-etiltio-5-metoxi-2-N-benciloxycarbonil-N-metilamino-1-nitrobenceno, que funde a 96-98° C. A partir de este compuesto nitro se obtiene la sal de diazonio anteriormente mencionada, de la forma corriente.

25

#### Ejemplo VI

Un papel recubierto con una capa de barita, por ejemplo una hoja de papel de la calidad masa Dryphoto (de Papeteries Steinbach & Cie., Malmédy, Bélgica), se sensibiliza con una solución de:

30



25 g de sal doble de cloruro de 4-(4'-metil) fenil-  
tio-5-metoxi-2-N-etoxicarbonil-N-metilaminobenceno  
diazonio y cloruro de cinc

500 ml de etanol (96 %)

5 500 ml de agua

y se seca.

Una hoja del material de diazotipia sensible a la  
luz, obtenido de esta forma, se expone para obtener  
imagen tal como se describe en el Ejemplo IV, y luego  
10 se revela frotando el lado de la imagen del material  
de diazotipia con un líquido que contiene:

30 g de floroglucina

20 ml de solución de hidróxido sódico (11,2 N)

980 ml de agua.

15 La copia muestra una imagen marrón-roja sobre un fondo  
blanco transparente.

La copia se frota luego con una llamada solución  
fijadora, por ejemplo el líquido Rotafix B (de Rota-  
print A.G., Berlín, Alemania), y luego se lava con  
20 agua.

La copia es ahora adecuada para su uso como placa  
de impresión planográfica, y se pueden hacer con ella  
al menos 1000 impresiones buenas en offset.

Se hace reaccionar éter dimetílico de cloronitro-  
25 hidroquinona con p-tolilmercaptano, y el 4-p-toliltio-  
2,5-dimetoxi-1-nitrobenceno así formado se calienta  
durante 20 horas con monometilamina, en un autoclave,  
a una presión de aproximadamente 5 atmósferas, como  
resultado de lo cual el grupo metoxi en posición orto  
30 respecto al grupo nitro se sustituye por un grupo mono-



métilamino, el cual se acila con el éster etílico del ácido clorofórmico. Así se obtiene 4-(4'-metil)feniltio-5-metoxi-2-N-etoxicarbonil-N-metilamino-1-nitro-benceno, que funde a 123-125° C.

5 El grupo nitro de este producto se reduce catalíticamente, después de lo cual se obtiene la sal de diazonio a partir de la amina, de la forma corriente.

#### Ejemplo VII

10 Un papel de base blanco, de 80 g/m<sup>2</sup>, para el procedimiento de diazotipia, se sensibiliza con un líquido que contiene:

30 g de sal doble de cloruro de 4-etiltio-5-metoxi-2-N-benciloxicarbonil-N-etilaminobenceno diazonio y cloruro de cinc

15

7 g de sal doble de cloruro de 4-(4'-metil)feniltio-2,5-dietoxi-benceno diazonio y cloruro de cinc

5 g de ácido tartárico

30 ml de Vinnapas H.60

20

1000 ml de agua

y se seca.

Una hoja del papel de diazotipia así obtenido se expone para obtener imagen bajo un dibujo a lápiz, hasta que el compuesto de diazonio bajo las porciones libres de imagen del dibujo se ha blanqueado mucho, y luego se revela con el revelador A. La copia así obtenida muestra una imagen negra sobre fondo gris nebuloso.

25

Si en el anterior líquido sensibilizador se hubiera usado en vez de sal doble de cloruro de 4-etiltio-

30



5-metoxi-2-N-benciloxicarbonil-N-metilaminobenceno diazonio y cloruro de cinc, una cantidad equivalente del compuesto correspondiente de 4-etiltio-2,5-dimetoxibenceno diazonio, el papel de diazotipia así obtenido ha-  
5       bría sido considerablemente menos sensible a la luz, habría tenido menor velocidad de revelado, y habría da-  
do una imagen negra sobre un fondo azul-gris nebuloso.

#### Ejemplo VIII

10       Un papel blanco de 150 g/m<sup>2</sup>, recubierto por un lado con una capa de película de acetato de celulosa (aproximadamente 50 % en peso de ácido acético combinado) de un espesor de aproximadamente 10 micras, la cual capa se había fijado al papel mediante un adhesivo y  
15       se había desacetilado hasta una profundidad de 4 micras hasta obtener un contenido medio de acetilo, calculado como ácido acético combinado, del 20 % en peso (lo que corresponde a un número medio de grupos acilo en los grupos OH- igual a 0,7), se impregna, por el la-  
20       do desacetilado de la capa de acetato de celulosa, con la siguiente solución:

37,8 g de sal doble de cloruro de 4-aliltio-5-  
metoxi-2-N-etoxi-carbonil-N-metilaminobenceno  
diazonio y cloruro de cinc  
25       5 g de ácido tartárico  
20 g de la sal sódica del ácido naftalén-1,3,6-  
trisulfónico  
2,5- g de goma arábica  
100 ml de etanol (96 %)  
30       900 ml de agua

185



y se seca.

Una hoja del material de diazotipia seco se expone para obtener imagen tal como se describe en el Ejemplo IV, y se revela con el revelador B.

5 La copia así obtenida muestra una imagen marrón sobre un fondo blanco transparente.

Si en el anterior líquido sensibilizador se hubiera usado una cantidad equivalente del compuesto correspondiente de 4-aliltio-2,5-dimetoxibenceno diazonio, el material de diazotipia así obtenido habría sido considerablemente menos sensible a la luz, habría tenido menor velocidad de revelado, y habría proporcionado copiar con imágenes de colorante azoico negro.

10 El compuesto de diazonio usado según el ejemplo se prepara de la siguiente forma:

Se hace reaccionar 5-metilamino-4-nitro-2-metoxi-1-clorobenceno, preparado tal como se describe en el Ejemplo II, con alilmercaptano, y luego se acila con el éster etílico del ácido clorofórmico. Así se obtiene 4-aliltio-2-N-etoxicarbonil-N-metilamino-5-metoxi-1-nitrobenceno, en forma de aceite rojo oscuro. A partir de este compuesto nitro se obtiene la sal de diazonio, de la forma corriente.

25 Ejemplo IX

Una película clara de acetato de celulosa, de 150 g/m<sup>2</sup>, con un contenido en acetilo de aproximadamente 2,5, se hidroliza superficialmente hasta una profundidad de aproximadamente 4 micras, y, después de eliminar los productos químicos usados para la hidrólisis,



mediante lavado con agua, se sensibiliza con una solución de:

- 51 g de sal doble de cloruro de 4-hidroxi-etiltio-  
5-metoxi-2-N-metil-N-etoxicarbonilaminobenceno  
5 diazonio y cloruro de cinc  
7,5 g de ácido cítrico  
15 g de sal sódica del ácido naftalén-1,3,6-tri-  
sulfónico  
250 ml de etanol (96 %)  
10 750 ml de agua

y se seca.

- La capa hidrofílica sensible a la luz, obtenida después de secar, contiene aproximadamente 0,5 milimoles de compuesto de diazonio por  $m^2$  de superficie sensibilizada.  
15

Una hoja del material de diazotipia sensible a la luz así obtenido se expone para obtener imagen de la forma descrita en el Ejemplo IV, y luego se revela con el revelador B.

- 20 La copia muestra una imagen marrón-roja sobre un fondo transparente como el cristal. La imagen de colorante azoico tiene buena absorción de la radiación ultravioleta.

- El compuesto de diazonio usado según el ejemplo se prepara de la siguiente forma:  
25

- Se hace reaccionar 5-metilamino-4-nitro-2-metoxi-1-clorobenceno con hidroxietilmercaptano, y luego se acila con el éster etílico del ácido clorofórmico. Se obtiene 4-hidroxi-etiltio-2-N-etoxicarbonil-N-metilamino-5-metoxi-1-nitrobenceno, que funde a  $174^{\circ} C$ .  
30



El compuesto de diazonio utilizado en el ejemplo se prepara de la siguiente forma:

Se acila 5-metoxi-4-(4'-metilfenil)tio-2-metilamino-1-nitrobenceno, preparado tal como se describe en el  
5 Ejemplo III, con el éster isobutílico del ácido clorofórmico. El producto así obtenido funde a 77-79° C.

Se convierte en la sal de diazonio de la forma corriente.

10 Ejemplo XI

A porciones de 100 ml de una solución que contiene:

5 g de ácido tartárico

2 g de ácido bórico

2,5- g de goma arábiga

15 10 ml de glicerina

40 g de almidón de arroz

30 ml de Vinnapas H.60

1000 ml de agua

se añaden 0,35 miliequivalentes, a cada una, de los siguientes compuestos de diazonio:

20

1. sal doble de cloruro de 4-etiltio-5-ciclopentoxi-2-N-acetil-N-metilaminobenceno diazonio y cloruro de cinc.

25

2. sal doble de cloruro de 4-p-toliltio-5-p-clorofenoxi-2-N-acetil-N-metilaminobenceno diazonio y cloruro de cinc.

3. sal doble de cloruro de 4-carboximetiltio-5-metoxi-2-N-etoxicarbonil-N-metilaminobenceno diazonio y cloruro de cinc.

30

4. sal doble de cloruro de 4-etiltio-5-metoxi-2-N-fenoxi-



A partir de este compuesto nitro se obtiene el compuesto de diazonio, de la forma corriente.

Ejemplo X

5 Un papel de base blanco, de 80 g/m<sup>2</sup>, para el procedimiento de diazotipia, se sensibiliza con un líquido que contiene:

- 20 g de sal doble de cloruro de 4-(4'-metilfenil)tio-5-metoxi-2-N-isobutoxicarbonil-N-metilaminobenceno diazonio y cloruro de cinc
- 5 g de ácido tartárico
- 22 g de sílice no coloidal
- 1,3 g de carboximetilamilosa
- 50 ml de una dispersión aniónica de poliacetato de vinilo
- 15 900 ml de agua

y se seca.

Una hoja del papel de diazotipia así obtenido se expone para obtener imagen, tal como se describe en el Ejemplo IV, y luego se revela con el revelador A.

Las copias así obtenidas muestran una intensa imagen marrón-negra sobre un fondo blanco transparente.

Si en la anterior solución sensibilizadora se hubiera usado una cantidad equivalente del compuesto correspondiente de 4-(4'-metilfenil)tio-2,5-dimetoxibenceno diazonio, el papel de diazotipia así obtenido habría sido considerablemente menos sensible a la luz, habría tenido menor velocidad de revelado, y habría producido copias con una imagen de colorante azoico azul-negra.

30





carbonil-N-metilaminobenceno diazonio y cloruro de cinc.

5. sal doble de cloruro de 4-cianotio-5-metoxi-2-N-etoxi-carbonil-N-metilaminobenceno diazonio y cloruro de cinc.
6. sal doble de cloruro de 4-etoxicarboniltio-5-metoxi-2-N-etoxicarbonil-N-n-butylaminobenceno diazonio y cloruro de cinc.
7. clorocincato de éter etano-1,2-ditio-1-bis(4'-diazo-2'-metoxi-5'-N-etoxicarbonil-N-metilaminofenílico).

Con cada uno de los siete líquidos sensibilizadores así preparados se sensibilizó una hoja de papel de base blanco para el procedimiento de diazotipia. Las hojas se marcan con los números 1 a 7, de forma que los números se corresponden con los de los compuestos de diazonio en cuestión.

Las siete hojas se exponen debajo de un dibujo de tinta transparente hasta que se blanquea todo el compuesto de diazonio debajo de las porciones libres de imagen del dibujo. Luego se divide en dos partes iguales cada una de las hojas. Una mitad se marca con una a y se revela después con el revelador B; la otra mitad se marca con una b y se revela luego con el revelador D.

Todos los materiales resultan ser muy sensibles a la luz y tener una velocidad de revelado muy grande.

Todas las copias presentan un fondo blanco. La imagen de colorante azoico de la hoja la es violeta-marrón, y la de la hoja lb es marrón claro;

30

302185



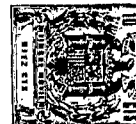
- hoja 2a es marrón oscuro, y la de la hoja 2b es marrón claro;
- |    |        |                  |           |      |                    |
|----|--------|------------------|-----------|------|--------------------|
|    | " 3a " | " marrón-roja,   | " " " " " | 3b " | " amarillo-marrón; |
| 5  | " 4a " | " violeta-negro, | " " " " " | 4b " | " marrón;          |
|    | " 5a " | " roja,          | " " " " " | 5b " | " naranja-marrón;  |
|    | " 6a " | " marrón,        | " " " " " | 6b " | " marrón claro;    |
| 10 | " 7a " | " marrón-roja,   | " " " " " | 7b " | " amarillo-marrón. |

El compuesto de diazonio nº 1 se prepara de la siguiente forma:

Se convierte p-clorofenol en 4-cloro-1-ciclopentoxibenceno, con bromuro de ciclopentilo. El producto así obtenido se nitra, después de lo cual se reduce el grupo nitro así introducido, y se acetila el grupo amino así formado.

La 5-cloro-2-ciclopentoxi-N-acetil-anilina se nitra y luego se desacila. El átomo de cloro se sustituye posteriormente por un grupo monometilamino, y el grupo amino libre se sustituye por un átomo de cloro, según Sandmeyer. El 4-cloro-5-ciclopentoxi-2-metilamino-1-nitrobenceno se hace reaccionar con etilmercaptano, y luego se acila con cloruro de acetilo. El 4-etiltio-5-ciclopentoxi-2-N-acetil-N-metilamino-1-nitrobenceno funde a 108-111º C. Este compuesto nitro se convierte en la sal de diazonio, de la forma corriente.

El compuesto de diazonio nº2 se prepara a partir de 5-cloro-2-p-clorofenoxianilina, suministrada por



Rohner A.G., Pratteln, Suiza, bajo el nombre registrado de base FR. El producto en cuestión se acetila, nitra y desacetila. La 5-cloro-4-nitro-2-p-clorofenoxianilina se hace reaccionar con monometilamina, después de lo cual el grupo amino libre se sustituye por un átomo de cloro, según Sandmeyer. Este átomo de cloro se sustituye posteriormente por un grupo p-toliltio. En el grupo monometilamino se introduce un grupo acetilo con ayuda de cloruro de acetilo.

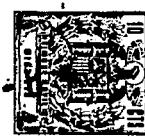
10 El 4-p-toliltio-5-p-clorofenoxi-2-N-acetil-N-metilamino-1-nitrobenceno funde a 161-162° C. A partir de este compuesto nitro se obtiene la sal de diazonio, de la forma corriente.

15 El compuesto de diazonio nº 3 se prepara a partir de 5-cloro-2-metoxianilina. Este producto se acila, nitra y desacila, y se hace reaccionar después con monometilamina. La 4-nitro-5-metilamino-2-metoxianilina se convierte en 4-cloro-5-metoxi-2-metilamino-1-nitrobenceno, según Sandmeyer. El átomo de cloro de este último producto se sustituye por un grupo carboximetiltio, con ayuda de ácido tioglicólico, después de lo cual el grupo monometilamino se acila con el éster etílico del ácido clorofórmico.

20

25 El 4-carboximetiltio-5-metoxi-2-N-etoxicarbonil-N-metilamino-1-nitrobenceno, que funde a 172-174° C, se convierte en la sal de diazonio, de la forma corriente.

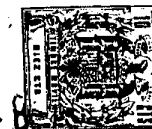
30 El compuesto de diazonio nº 4 se prepara a partir de 4-cloro-5-metoxi-2-metilamino-1-nitrobenceno (véase la preparación precedente). Este producto se hace reaccionar con etilmercaptano, y luego se acila con el



éster etílico del ácido clorofórmico. El 4-etiltio-5-metoxi-2-N-fenoxicarbonil-N-metilamino-1-nitrobenceno funde a 131-133° C. Se convierte en la sal de diazonio de la forma corriente.

5 El compuesto de diazonio nº 5 se prepara a partir de p-anisidina, la cual se acila, nitra y desacila con este objeto. El grupo amino de la 4-metoxi-2-nitroanilina se sustituye por un átomo de cloro, según Sandmeyer, el cual se sustituye posteriormente por un grupo  
10 monometilamino. El 5-metoxi-2-metilamino-1-nitrobenceno se acila con el éster etílico del ácido clorofórmico, después de lo cual el producto de acilación se hace reaccionar con bromo y sulfocianuro potásico. Se reduce el grupo nitro del 4-cianotio-5-metoxi-2-N-etoxicarbo-  
15 nil-N-metilamino-1-nitrobenceno, y se diazota la amina así formada, que funde a 142° C, El compuesto de diazonio se obtiene en forma del clorocincato.

El compuesto de diazonio nº 6 se prepara a partir de 5-cloro-2-metoxianilina. Este producto se acila, ni-  
20 tra, desacila, y luego se hace reaccionar con mono-n-butilamina. La 4-nitro-5-n-butilamino-2-metoxianilina se convierte, según Sandmeyer, en 4-cloro-2-n-butilamino-5-metoxi-1-nitrobenceno, el cual se convierte posteriormente, mediante  $\text{Na}_2\text{S}_2$  y azufre, en 4-NaS-2-n-butil-  
25 amino-5-metoxi-1-nitrobenceno, que funde a 130-132° C. Este producto se acila con el éster etílico del ácido clorofórmico. El 4-etoxicarboniltio-2-N-n-butil-N-etoxi-carbonilamino-5-metoxi-1-nitrobenceno es un aceite rojo-marrón. A partir del compuesto nitro se obtiene la sal  
30 de diazonio de la forma corriente.



El compuesto de diazonio nº 7 se prepara a partir de 4-cloro-5-metoxi-2-metilamino-1-nitrobenceno (véase preparación de compuesto diazo nº 3). Este producto se convierte con etano-1,2-ditio1, y luego se acila con el éster etílico del ácido clorofórmico. Se obtiene éter etano-ditio1-bis(4'-nitro-5'-N-etoxicarbonil-N-metil-amino-2-metoxifenílico), que funde a 175º C, y a partir del cual se obtiene el bis(clorocincato de diazonio), de la forma corriente.

10

#### Ejemplo XII

Un papel de base blanco, de 80 g/m<sup>2</sup>, para el procedimiento de diazotipia, que se ha recubierto previamente con una dispersión acuosa de sílice y se ha secado posteriormente, se sensibiliza con un líquido que contiene:

15

8 g de sal doble de cloruro de 4-etiltio-5-metoxi-2-N-metil-N-acetilaminobenceno diazonio y cloruro de cinc

20

8 g de ácido tartárico

4 g de ácido bórico

600 ml de Vinnapas H.60

400 ml de agua

y se seca.

25

Sobre la capa sensible a la luz se forma una capa intermedia, aplicando una solución de:

100 g del poliacetato de vinilo Vinnapas U.W.50

en 1000 ml de tricloroetileno

y secando.

30

Sobre la capa intermedia se forma una capa superior



con ayuda de un líquido que contiene:

5 g de 2,3-dihidroxinaftaleno

20 g de sílice no coloidal

5 46 g de N-acil-N'-2-hidroxi-etil-etiléndiamina Nalca-  
mine Al2 (de Nalco Chemical Co., Chicago 38,  
Ill., U.S.A.)

1000 ml de éter de petróleo.

El material sensible a la luz, secado, se expone  
para obtener imagen bajo un dibujo de tinta china en  
10 transparente, hasta que el compuesto de diazonio bajo  
las porciones libres de imagen del dibujo se ha blan-  
queado, y luego se revela guiándolo sobre un rodillo  
calentado que tiene una temperatura de aproximadamente  
140° C, estando en contacto con la superficie del rodi-  
15 llo la parte de atrás de la hoja.

La copia muestra una imagen roja sobre un fondo  
blanco.

El compuesto de diazonio usado en el ejemplo se  
prepara de la siguiente forma: se hace reaccionar 5-  
20 metilamino-4-nitro-2-metoxi-1-clorobenceno (véase el  
Ejemplo II) con etilmercaptano. El producto de reacción  
se acetila. El 5-metoxi-4-etiltio-2-N-acetil-N-metil-  
amino-1-nitrobenceno así obtenido funde a 162-164° C.  
Este compuesto nitro se reduce al compuesto amino co-  
25 rrespondiente, que luego se diazota. El compuesto de  
diazonio resultante se obtiene en forma de sal doble  
con cloruro de cinc.

#### Ejemplo XIII

30 Un papel de base blanco, de 80 g/m<sup>2</sup>, para el pro-



cedimiento de diazotipia, se sensibiliza con un líquido que contiene:

- 16 g de sal doble de cloruro de 4-etiltio-5-metoxi-  
2-N-metil-N-etoxicarbonilaminobenceno y cloruro  
5 de cinc  
20 g de ácido tartárico  
5 g de ácido bórico  
20 g de la sal sódica del ácido naftalén-1,3,6-  
trisulfónico  
10 2,5 g de goma arábiga  
15 g de 7'-hidroxi-1',2'-4,5-naftimidazol  
30 ml de Vinnapas H.60  
1000 ml de agua

y se seca.

- 15 Una hoja del papel de diazotipia de dos componentes así obtenido se expone para obtener imagen tal como se describe en el Ejemplo II, y luego se revela en vapor de amoníaco.

20 La copia muestra una imagen roja sobre un fondo rojo nebuloso.

- Si en el anterior líquido sensibilizador se hubiera usado una cantidad equivalente del compuesto 2,5-dimetoxi correspondiente, el papel de diazotipia así obtenido habría sido mucho menos sensible a la luz y  
25 habría tenido una velocidad de revelado menor.

- El compuesto de diazonio usado en el ejemplo se puede preparar de la siguiente forma: se calienta 4-etiltio-2,5-dimetoxi-1-nitrobenceno (preparado, por ejemplo, tal como se describe en la Memoria descriptiva de la patente holandesa 51.536) durante 20 horas con  
30



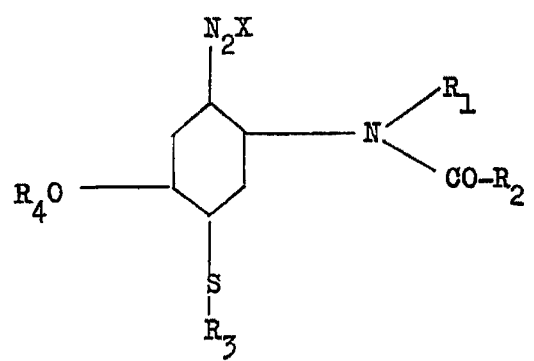
monometilamina, en un autoclave a una presión de aproximadamente 5 atmósferas. El producto de reacción se acila con el éster etílico del ácido clorofórmico, después de lo cual, del 4-etiltio-5-metoxi-2-N-metil-N-etoxicarbonilamino-1-nitrobenceno así formado, que funde a 160-162° C, se obtiene de la forma corriente el compuesto de diazonio.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el día 19 de julio de 1963, bajo el número 295.561, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en la fabricación de material de diazotipia, caracterizadas porque dicho material contiene un compuesto diazo de la fórmula general:



302180

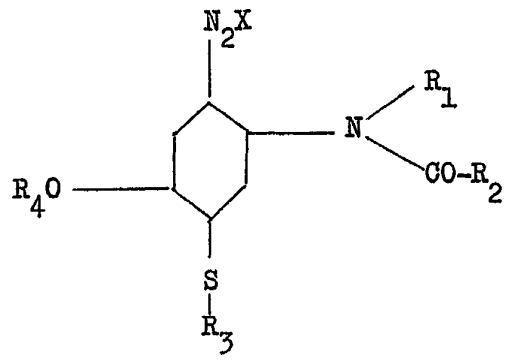


-8

donde X representa un anión, R<sub>1</sub> representa un radical  
 alcoholo, alcoholo ramificado, cicloalcoholo o aralco-  
 hilo, CO-R<sub>2</sub> representa un radical acilo, R<sub>3</sub> representa  
 un radical orgánico saturado o no saturado (incluyendo  
 el radical ciano), y R<sub>4</sub> representa un radical alcoholo,  
 alcoholo ramificado, cicloalcoholo, aralcoholo o arilo.

2.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas por-  
 que dicho material contiene un compuesto diazo de fór-  
 mula general:

10

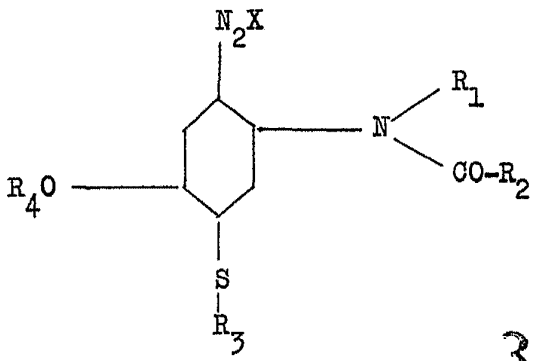


15

donde R<sub>3</sub> representa un radical alcoholo, alcoholo rami-  
 ficado, cicloalcoholo, aralcoholo o arilo.

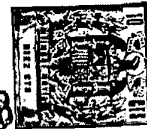
3.- Mejoras según los puntos 1 y 2, caracterizadas  
 porque dicho material contiene un compuesto diazo de  
 fórmula general:

25



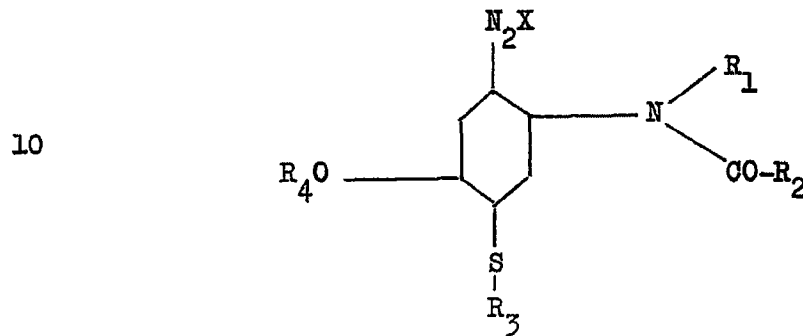
30

302185



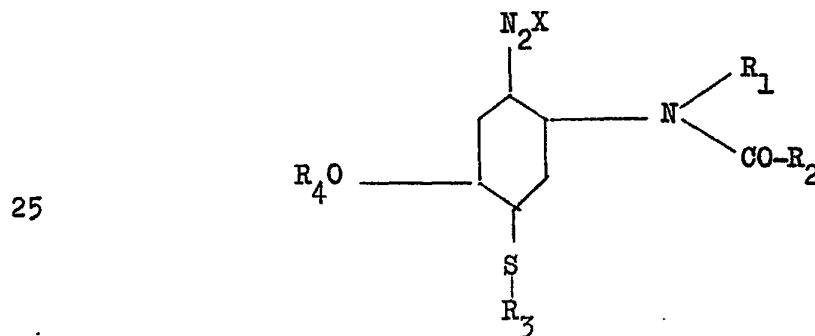
donde  $R_1$  representa un grupo alcoholilo no ramificado que tiene hasta 5 átomos de carbono.

4.- Mejoras introducidas en la fabricación de material de diazotipia de un componente según los puntos 1-3, caracterizadas porque el mismo contiene un compuesto diazo de fórmula general:



15 donde  $R_2$  representa un radical alcoxi, benciloxi o fenoxi.

5.- Mejoras introducidas en la fabricación de material de diazotipia de un componente según los puntos 2-4, caracterizadas porque el mismo contiene un compuesto diazo de fórmula general:



302185

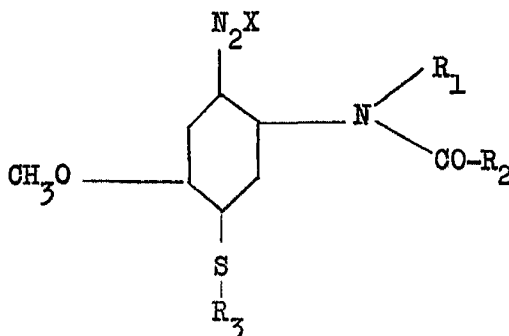
donde  $R_4$  representa un grupo metilo.

6.- Mejoras introducidas en la fabricación de com-

puestos diazo de fórmula general:



5



10 donde X representa un anión,  $R_1$  representa un radical alcoholo, alcoholo ramificado, cicloalcoholo o aralcoholo,  $CO-R_2$  representa un radical acilo, y  $R_3$  representa un radical alcoholo, alcoholo ramificado, cicloalcoholo, aralcoholo o arilo.

15 7.- Mejoras introducidas en la fabricación de material de diazotipia.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de cuarenta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

14 AGO. 1904  
Madrid,

P.A.

302185

A.F.A.