

11 ENE 1965

P.- 28.055



308000

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de CHEMISCHE FABRIEK L. VAN DER GRINTEN N.V., en  
tidad holandesa, establecida en Venlo, Holanda, por:  
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE MATERIALES  
DIAZOTIPICOS"

5 La invención se refiere a material diazotípico  
que contiene una sal de benceno diazonio de un tipo nue-  
vo y, más en particular, a un material diazotípico de un  
solo componente que es muy adecuado para el revelado de  
acuerdo con el método denominado de capa delgada, con  
los líquidos reveladores tamponados, débilmente ácidos,  
utilizados comúnmente en el procedimiento diazotípico de  
un solo componente.

10 Los materiales diazotípicos pueden ser clasifi-  
cados en: materiales diazotípicos de un solo componente,

308000



los cuales son revelados con ayuda de un líquido que contiene un componente de azo-copulación; materiales diazotípicos de dos componentes, que son revelados con ayuda de un álcali gaseoso (amoníaco); materiales diazotípicos revelables por calor; placas de impresión planográfica sensibilizadas con diazo compuestos.

Un material diazotípico de un solo componente se revela, generalmente, extendiendo (después de exposición a la imagen) una delgada capa (de 4 a 12 gramos/m<sup>2</sup>) de un líquido revelador acuoso sobre la superficie sensibilizada (y, también, sobre la superficie no sensibilizada, si se desea).

Los líquidos reveladores utilizados por lo común en el procedimiento diazotípico de un solo componente se clasifican, generalmente, en líquidos alcalinos que tienen un pH por encima de 7, y líquidos tamponados, débilmente ácidos, cuyo pH se encuentra entre 5,5 y 7. Debido a sus grandes cualidades de conservación, se prefieren los reveladores débilmente ácidos a los reveladores alcalinos. De hecho, en los reveladores diazotípicos se utiliza prácticamente siempre la floroglucina como componente de azo-copulación, la cual en medio alcalino es fácilmente oxidada por el oxígeno del aire. En la práctica se utilizan en gran escala reveladores, tanto alcalinos como tamponados débilmente ácidos, que contienen floroglucina como componente de azo-copulación, frecuentemente en combinación con cierta cantidad de resorcina. En los materiales diazotípicos que pueden ser revelados con un revelador tamponado débilmente ácido, se emplean diversos diazo compuestos derivados de los éteres dialcohólicos y diaral



coñilicos de hidroquinona y que tienen una gran actividad  
copulante. Los grupos de tales diazocompuestos son: los  
que tienen la fórmula general de acuerdo con la Figura 1,  
5 en la cual X es un anión, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son grupos alcoholilo o  
aralcoholilo, R<sub>3</sub> representa un radical alcoholilo, aralcoholilo,  
arilo, alcoxi, aralcoxi, ariloxi sustituido o no, un radi  
cal amido carbonilo sustituido o un radical amido substi  
tuido, y R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo  
10 alcoholilo; R<sub>4</sub> puede ser también un grupo alcoholilo o acilo  
que forma un anillo heterocíclico con N-CO-R<sub>3</sub>. (Véase: Me  
morias de las Patentes Británicas 347.430, 615.774, 539.031,  
510.874, 449.341, 520.304, 620.038, 538.869 y 643.309);  
los de fórmula general de acuerdo con la Figura 2, en la  
cual R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alcoh  
15 ilo, aralcoholilo o arilo (véase la Memoria de la Patente de  
Estados Unidos 2.665.985); los de fórmula general de  
acuerdo con la Figura 3, en la cual R<sub>5</sub> representa un gru  
po alcoholilo, aralcoholilo o arilo sustituidos o no substi  
tuidos (véase el Fiat Final Report 813, páginas 137 y 138,  
20 la memoria de la patente holandesa 51.536, la memoria de  
la patente británica 759.045 y la memoria de la patente  
alemana 896.591); y los de fórmula general de acuerdo con  
la Figura 4, en la cual R<sub>6</sub> representa hidrógeno, un grupo  
acetilamino, un grupo alcoholilo inferior o alcoxi inferior  
25 (véase la memoria de la patente británica 471.614).

Los diazocompuestos de acuerdo con las fórmulas  
de las Figuras 1 a 4 proporcionan por exposición un pro  
ducto de foto-descomposición algo coloreado, de manera  
que las copias efectuadas sobre un material diazotípico  
30 sensibilizado con un compuesto como éste, muestran un fon

308000

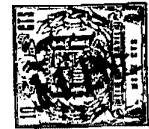


ENE 1904

do coloreado. Cuando el soporte del material diazotípico es papel blanco, el fondo de las copias en lugar de ser blanco brillante, muestra una coloración algo oscura; cuando el soporte es transparente, las copias, aún cuando  
5 la imagen de azo-colorante sea muy absorbente de la radiación ultravioleta, no son muy adecuadas como originales intermedios para hacer más copias sobre material diazotípico, debido a que la presencia del producto coloreado de foto-descomposición en las partes libres de imagen del  
10 original intermedio, disminuye su transparencia a la radiación ultravioleta copiadora y, por lo tanto, necesita un tiempo de exposición más prolongado cuando han de hacerse más copias.

La solicitud de patente holandesa 288.469, no  
15 publicada anteriormente, describe un material diazotípico que contiene un diazocompuesto de la fórmula general de acuerdo con la Figura 5, en la cual X es un anión,  $R_1$  representa un grupo alcohol, alcohol ramificado, cicloalcohol o aralcohol,  $CO-R_2$  representa un radical acilo,  
20  $R_3$  representa un substituyente del grupo formado por los radicales acilamido, alcohol sulfonamido, aralcohol sulfonamido, arilsulfonamido y triacínilo, y  $R_4$  representa un radical alcohol, alcohol ramificado, cicloalcohol, aralcohol o arilo.

La solicitud de patente holandesa 295.561, no  
25 publicada anteriormente, describe un material diazotípico que contiene un diazocompuesto de la fórmula general de acuerdo con la Figura 6, en la cual X es un anión,  $R_1$  representa un grupo alcohol, alcohol ramificado, cicloalcohol o aralcohol,  $CO-R_2$  representa un radical acilo,  
30



$R_3$  representa un radical orgánico saturado o no saturado, incluido el radical ciano, y  $R_4$  representa un radical alcoholilo, alcoholilo ramificado, cicloalcoholilo, aralcoholilo o arilo.

5 Los materiales diazotípicos de acuerdo con las solicitudes de patente holandesas 288.469 y 295.561, tienen una velocidad de revelado más elevada que el material diazotípico que ha sido sensibilizado con un diazocompues-  
to similar, derivado de la hidroquinona, de acuerdo con  
10 las fórmulas de las Figuras 1 a 4 y, frecuentemente, son también más sensibles a la luz, en particular, cuando  $R_1$  es un grupo alcoholilo pequeño:

La presente invención se refiere a un material diazotípico caracterizado porque contiene un diazo compues-  
15 to de la fórmula general de acuerdo con la Figura 7, en la cual X es un anión, R representa un grupo alcoholilo, alcoholilo ramificado, alcoholilo no saturado, cicloalcoholilo, aralcoholilo o arilo, e Y representa un substituyente del grupo formado por los grupos acilamino, mercapto eterifi-  
20 cado, dihidrotriacinilo y fenilo substituído o no substituído.

A este respecto, se entiende por acilamino el

radical  

$$\begin{array}{l} \text{CO-R}_1 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R}_2 \end{array}$$
 , en el cual  $R_1$  representa un radical orgánico  
 25

y  $R_2$  un átomo de hidrógeno, un grupo alcoholilo o aralcoholilo, o un radical alcoholilo o acilo que forma un anillo heterocíclico con el grupo N-CO- $R_1$ .

30 En comparación con el material diazotípico que

308000



ha sido sensibilizado con un diazo compuesto similar derivado de la hidroquinona, el material diazotípico de acuerdo con la invención muestra una sensibilidad a la luz más elevada y, además, blanquea con más brillo.

5                   En comparación con los materiales diazotípicos comparables descritos en la solicitud de patente holandesa 288.469 y 295.561, el material diazotípico según la invención es un poco más sensible a la luz y, por lo regular, tiene mejores cualidades de conservación. Además blanquea con más brillo. El hecho de que el material diazotípico de acuerdo con la invención blanquee con más brillo se pone de manifiesto cuando el material tiene un alto contenido de humedad mientras está siendo impresionado, por ejemplo debido a que ha sido mantenido en una atmósfera húmeda durante algunas horas. Por lo tanto, las copias efectuadas sobre material diazotípico de acuerdo con la invención, el cual se ha dejado desempaquetado, por ejemplo, durante una hora, en una oficina con una temperatura de 20°C y una humedad relativa del 75%, antes de hacer las copias, muestra un fondo mucho más blanco que las copias sobre materiales diazotípicos sensibilizados con diazocompuestos de acuerdo con las fórmulas de las Figuras 1 a 6 y almacenados en las mismas condiciones.

10

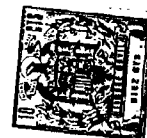
15

20

El material diazotípico de acuerdo con la invención es, preferiblemente, un material diazotípico de un solo componente. Por revelado con reveladores de floroglucina débilmente ácidos, proporciona copias apropiadamente reveladas con imágenes de azo-colorante de un rojo intenso a un pardo muy oscuro. (Como es natural, el material diazotípico de un solo componente de acuerdo con la invención

25

30



ción, puede ser revelado con líquidos reveladores débil-  
mente alcalinos; se obtienen entonces copias que muestran  
también imágenes de azo-colorante desde rojo intenso, al-  
go más claro, a pardo). El material diazotípico de acuerdo  
5 con la invención, puede ser también un material diazotípi-  
co revelable por calor.

Cualquiera que sea la composición del material  
y el método de revelado, si los azo-colorantes formados  
por revelado son suficientemente oleofílicos y si el sopor  
10 te tiene la constitución apropiada, las copias pueden ser  
utilizadas como placa de impresión planográfica.

Los diazo compuestos que pueden ser utilizados  
en el material diazotípico de acuerdo con la invención,  
son:

- 15 4-diazo-2-metoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-N-acetilanilina  
4-diazo-2-etoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-N-etoxicarbonilanilina  
4-diazo-2-benciloxi-5-pirrolidon(2)il(1)-N-butirilanilina  
4-diazo-2-(4'-clorobencil)oxi-5-pirrolidon(2)il(1)-N-aceti-  
lanilina  
20 4-diazo-2-metoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-N-cloroacetilanili-  
na  
4-diazo-2-(2'-etilbut)oxi-5-pirrolidon(2)il(1)-N-fenaceti-  
lanilina  
4-diazo-2-metoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-N-benzoilanilina  
25 5-metoxi-2,4-di-pirrolidon(2)il(1)-diazobenceno  
4-diazo-2-metoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-N-metil-N-benzoila-  
nilina  
4-diazo-2-etoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-N-benzoilanilina  
4-diazo-2-n-propoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-N-benzoilanilina  
30 4-diazo-2-n-butoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-N-benzoilanilina

308000



- 4-diazo-2-isoamiloxi-5-pirrolidon(2)il(1)-N-benzoilanilina
- 4-diazo-2-(2'-hidroxietyl)oxi-5-pirrolidon(2)il(1)-N-benzoilanilina
- 5 4-diazo-2-etoxietoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-N-benzoilanilina
- 4-diazo-2-(2'-diethylaminoet)oxi-5-pirrolidon(2)il(1)-N-benzoilanilina
- 10 4-diazo-2-(4'-clorofen)oxi-5-pirrolidon(2)il(1)-N-benzoilanilina
- 4-diazo-2-aliloxi-5-pirrolidon(2)il(1)-N-benzoilanilina
- 4-diazo-2-ciclopentoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-N-benzoilanilina
- 15 bis-N,N'-(4'-diazo-2'-metoxi-5'-pirrolidon(2)il(1)-fenil)urea
- 1-(4'-diazo-2'-metoxi-5'-pirrolidon(2)il(1)-fenil)-4[2]-amino-2-[4]-imino-6-metil-1H,2H [1H,4H]1,3,5-triacina
- éter 4-diazo-2-metoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-feniltiometílico
- 20 co
- éter 4-diazo-2-etoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-feniltiometílico
- co
- éter 4-diazo-2-n-propoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-feniltiometílico
- 25 éter 4-diazo-2-n-butoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-feniltiometílico
- co
- éter 4-diazo-2-metoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-feniltioetílico
- co
- éter 4-diazo-2-etoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-feniltiotílico
- 30 éter 4-diazo-2-n-propoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-feniltioetílico



- lico
- éter 4-diazo-2-aliloxi-5-pirrolidon(2)il(1)-feniltioetíli  
co
- éter 4-diazo-2-n-butoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-feniltioetí-  
lico.
- éter 4-diazo-2-(4'-clorofen)oxi-5-pirrolidon(2)il(1)-fe-  
niltioetílico
- éter 4-diazo-2-ciclopentoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-feniltio  
etílico
- éter 4-diazo-2-metoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-feniltiobutí-  
lico
- éter 4-diazo-2-(2'-etilbut)oxi-5-pirrolidon(2)il(1)-fenil  
tiocarboximetílico
- éter 4-diazo-2-benciloxi-5-pirrolidon(2)il(1)-feniltioben  
cílico
- éter etanoditiol-(1,2)-bis(4'-diazo-2'-metoxi-5'-pirroli-  
don(2)-il(1)-fenílico
- éter 4-diazo-2-metoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-feniltio-p-to-  
lílico
- éter 4-diazo-2-etoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-feniltio-p-tolí  
lico
- éter 4-diazo-2-n-propoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-feniltio-p-  
tolílico
- éter 4-diazo-2-n-butoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-feniltio-p-  
tolílico
- éter 4-diazo-2-(4'-clorofen)oxi-5-pirrolidon(2)il(1)-fe-  
niltio-p-tolílico
- 4-diazo-2-metoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-difenilo
- 4-diazo-2-etoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-difenilo
- 4-diazo-2-n-propoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-difenilo

308000



4-diazo-2-n-butoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-difenilo  
4-diazo-2-ciclopentoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-difenilo  
4-diazo-2,4'-dimetoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-difenilo  
4-diazo-2-n-butoxi-4'-metoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-difeni-  
5 lo

Los diazo compuestos son utilizados como sales de diazonio, por ejemplo como cloruros o sulfatos, o como sales dobles de metal y diazonio, tales como la sal doble de cloruro de zinc, la sal doble de cloruro de manganeso y la sal doble de cloruro estánnico, o como borofluoruros. Pueden ser aplicados por separado, mezclados entre sí, o en mezcla con diazocompuestos de otros tipos. Es evidente que cuando se utilizan mezclas, el efecto de los nuevos diazo compuestos será más pequeño cuanto mayor cantidad del otro compuesto (compuestos) se utilice.

Aunque los diazo compuestos de acuerdo con la invención tienen una actividad de copulación elevada y una buena sensibilidad a la luz, blanquean, además, formando productos de fotodescomposición prácticamente incoloros, y proporcionan azo colorantes de gran contraste con los componentes de azo-copulación habituales, tales como floroglucina y resorcina, existen, sin embargo, diferencias de calidad y accesibilidad entre los diversos diazo compuestos.

Debido a su fácil accesibilidad, a su actividad de copulación comparativamente muy elevada y a su estabilidad relativamente elevada, se prefieren los diazo compuestos que tienen un grupo benzoil amino o un grupo marcpto eterificado en posición para con relación al grupo diazo. Con estos diazo compuestos se pueden preparar mate



riales diazotípicos que tengan buenas cualidades de conservación, que sean revelados con mucha rapidez y que sean razonablemente baratos.

5 Los diazo compuestos particularmente valiosos son aquellos que tienen un grupo alcohol, aralcohol o tioarilo en posición para. El material diazotípico sensibilizado con ellos tiene una sensibilidad a la luz más elevada que el material diazotípico de acuerdo con la invención que contiene un diazo compuesto con otro substituyen  
10 te en posición para.

En el material diazotípico de acuerdo con la invención, el soporte a utilizar puede ser papel, papel para placa de impresión, papel vegetal, papel transparentizado, tela, papel tela para dibujo, papel sintético, mate  
15 rial pelicular, tal como películas de acetato de celulosa y de poliéster, metal, por ejemplo placas de aluminio para impresión planográfica.

Además, el material diazotípico de acuerdo con la invención puede contener las adiciones utilizadas comúnmente en el procedimiento diazotípico, por ejemplo, ácidos, tales como ácido cítrico, ácido tartárico y ácido bórico; estabilizadores, tales como ácidos bencenosulfónicos y naftaleno sulfónicos y sus sales solubles en agua, por ejemplo, naftaleno 1,3,6-trisulfonato sódico; sales  
20 metálicas, tales como cloruro de zinc, cloruro de magnesio, sulfato de níquel y alumbre; sustancias mejoradoras de la superficie, tales como sílice (coloidal o no coloidal), óxido de aluminio, sulfato bórico, almidón de arroz, etc., finamente divididos; aglutinantes, tales como gelatina,  
25 goma arábiga, éteres celulósicos, derivados de almidón,  
30

308000



alcohol polivinílico; dispersiones de resinas sintéticas, tales como dispersiones de acetato de polivinilo catiónico, no iónico y aniónico.

5 Los reveladores de floroglucina que se utilizan en el procedimiento diazotípico de un solo componente, varían, frecuentemente, en cuanto a su composición y acidez. A continuación, se describen tres reveladores de floroglucina débilmente ácidos, empleados en la práctica. Estos reveladores se utilizarán para el revelado en los ejemplos siguientes.

10

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  
15 (de la Unión Carbide & Carbon Corp.,  
New York 17, Estados Unidos)
  - 15 g de azúcar de remolacha
  - 2,5 g de ácido benzoico
  - 14 g de benzoato sódico
  - 20 135 g de formiato 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
- 25 4 g de resorcina
- 10 g de tiourea
- 2 g de butilnaftaleno sulfonato sódico, Sorbit  
P (de la Geigy Chem. Corp. Ardsley, New  
York, Estados Unidos)
- 30 14 g de formiato sódico

308000



22 g de benzoato sódico  
49 g de citrato trisódico (2 moléculas de agua)  
1,2 g de ácido cítrico

en 1000 ml de agua.

5 El pH de este líquido es 6,5.

El revelador C es una solución de:

5 g de floroglucina  
1 g de resorcina  
3 g de fosfato dipotásico

10 3 ml de Tergitol 08

52 g de anhídrido maléico

75 ml de solución de hidróxido potásico (13,5 N)

en 1000 ml de agua.

El pH de este líquido es 6,9.

15 Además de la floroglucina (y además de la resorcina, o en lugar de ella), los reveladores tamponados débilmente ácidos pueden contener, también, otros componentes de azo-copulación que tengan una actividad de copulación elevada, por ejemplo, el 2,3-dihidroxinaftaleno y la  
20 acetoacetanilida.

#### EJEMPLO I

Se preparan tres líquidos sensibilizadores:

A. Un líquido que contiene:

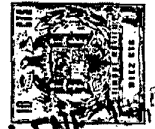
25 16,6 g de sal doble de cloruro de zinc y cloruro de 4-benzoilamino-2-pirrolidon(2)il(1)-5-metoxibenceno diazonio

5 g de ácido tartárico

3 g de saponina

30 en 1000 ml de agua.

308000



11 ENC

- 5 B. Un líquido similar al mencionado en A, pero que contiene, en lugar de la sal de 4-benzoilamino-2-pirrolidonoil(1)-5-metoxibenceno diazonio, una cantidad equimolar de sal doble de cloruro de zinc y cloruro de 4-benzoil-amino-2-N-metil-N-acetilamino-5-metoxibenceno diazonio.
- 10 C. Un líquido similar al mencionado en A, pero que contiene, en lugar de dicha sal de diazonio, una cantidad equimolar de sal doble de cloruro de zinc y cloruro de 4-benzoilamino-2,5-dimetoxibenceno diazonio.

15 Con cada uno de estos líquidos se sensibiliza una hoja de papel de base de color blanco de 80 g/m<sup>2</sup> para el procedimiento diazotípico. Después de la sensibilización se secan las tres hojas. Cada hoja contiene aproximadamente 0,40 milimoles de diazocompuesto por m<sup>2</sup>. Se expone a la imagen una tira de cada hoja debajo de un dibujo a tinta transparente durante el tiempo requerido para que blanquee sobre la tira de la hoja A todo el diazo compuesto situado debajo de las partes libres de imagen del original.

20 Después de esto, se revelan las tiras con revelador A.

25 La tira A muestra una imagen de color violeta-pardo sobre un fondo blanco brillante. La tira B muestra una imagen de color pardo oscuro sobre un fondo algo velado, y la tira C muestra una imagen negra sobre un fondo intensamente gris violeta.

30 Una segunda tira de las hojas A, B y C, protegida de la luz, se mantiene durante una hora en un recinto que tenga una humedad relativa del 75% y una temperatura de aproximadamente 20°C. Seguidamente, se introducen las



tiras junto con un dibujo a tinta transparente, a través de un aparato de exposición de funcionamiento continuo para el procedimiento diazotípico, que comprende un cilindro de exposición de vidrio que tiene una temperatura superficial de 60°C aproximadamente, y en el cual está montada una lámpara de vapor de mercurio a presión elevada, a una velocidad tal que sobre la tira C ha blanqueado todo el diazo compuesto situado debajo de las porciones libres de imagen del dibujo.

10 Las tiras se revelan seguidamente, con el revelador A. Es claramente visible que el fondo "blanco" de las tiras B y C es menos blanco que el de la tira A.

El compuesto 2-pirrolidon(2)il(1) diazo utilizado en el ejemplo fue preparado de la manera siguiente: se hizo reaccionar p-aminofenol con gamma-butirolactona. De este modo, se formó 4-pirrolidon(2)il(1)fenol cuyo producto fue nitrato y, seguidamente, metilado con sulfato de dimetilo. El grupo nitro fue reducido a un grupo amino y el grupo amino fue benzoilado. El 4-pirrolidon(2)il(1)-2-benzoilaminoanisol fue nitrado a 4-pirrolidon(2)il(1)-2-benzoilamino-5-nitroanisol, el cual funde a 223-225°C. Por reducción se formó 4-benzoilamino-2-pirrolidon(2)il(1)-5-metoxianilina, cuyo producto fue diazotado. El diazo compuesto fue obtenido en forma de clorozincato.

25

#### EJEMPLO II

Se sensibiliza papel de base de color blanco de 80 g/m<sup>2</sup> para el procedimiento diazotípico, con un líquido que contiene:



- 15 g de sal doble de cloruro de zinc y cloruro de 4-fenil-2-pirrolidon(2)il(1)-5-metoxibenceno diazonio.
- 5 g de ácido tartárico
- 5 3 g de saponina
- en 1000 ml de agua

y se seca.

- 10 El papel diazotípico así obtenido contiene aproximadamente 0,45 milimoles de diazo compuesto por m<sup>2</sup>. Una hoja del papel diazotípico se expone a la imagen debajo de un dibujo a tinta transparente, hasta que todo el diazo compuesto situado debajo de las porciones del dibujo libres de imagen ha blanqueado y, seguidamente, se revela con revelador A.

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

- 20 Si el líquido sensibilizante arriba mencionado hubiera contenido en lugar de dicho diazo compuesto, una cantidad equimolar del diazo compuesto formado por la sal doble de cloruro de zinc y cloruro de 4-fenil-2,5-dimetoxibenceno diazonio, el papel diazotípico así obtenido habría sido considerablemente menos sensible a la luz y habría proporcionado copias con una imagen de azo colorante negro sobre un fondo algo coloreado de oscuro.

- 25 El diazo compuesto utilizado en el Ejemplo fue preparado de la manera siguiente: se metiló 2-hidroxibifenilo y, seguidamente, se nitró. El grupo nitro del 2-metoxi-5-nitrobifenilo fue reducido y el grupo amino así obtenido, se hizo reaccionar con gamma-butirolactona. El 2-fenil-4-pirrolidon(2)il(1)anisol así preparado fue nitrado
- 30



a 4-fenil-2-pirrolidon(2)il(1)-5-metoxinitrobenceno, el cual funde a 123°C. A partir de este nitro compuesto se preparó el diazo compuesto por reducción y diazotación; se obtuvo en forma de clorozincato.

5

EJEMPLO III

Se preparan tres líquidos sensibilizadores:

A. Un líquido que contiene:

- 10                   16 g de sal doble de cloruro de zinc y cloruro  
                          de 4-(4'-metilfeniltio)-2-pirrolidon  
                          (2)il(1)-5-metoxibenceno diazonio  
                          5 g de ácido tartárico  
                          3 g de saponina  
                          en 1000 ml de agua.

15    B. Un líquido similar al mencionado en A, pero que contiene, en lugar de dicho diazo compuesto, una cantidad equimolar de sal doble de cloruro de zinc y cloruro de 4-(4'-metilfeniltio)-2-N-metil-N-etoxicarbonilamino-5-metoxibenceno diazonio.

20    C. Un líquido similar al mencionado en A, pero que contiene, en lugar de dicho diazo compuesto, una cantidad equimolar de sal doble de cloruro de zinc y cloruro de 4-(4'-metilfeniltio)-2,5-dimetoxibenceno diazonio.

25                   Con cada uno de estos líquidos se sensibiliza una hoja de papel de base de color blanco de 80 g/m<sup>2</sup> para el procedimiento diazotípico. Después de la sensibilización se secan las tres hojas. Cada hoja contiene aproximadamente 0,37 milimoles de diazo compuesto por m<sup>2</sup>.

30                   Una tira de cada hoja se expone a la imagen debajo de un dibujo a tinta transparente durante el tiempo

308000



requerido para que sobre la tira de la hoja A blanquee todo el diazo compuesto situado debajo de las porciones del original libres de imagen. Después de ésto, se revelan las tiras con revelador B.

5                   La tira A muestra una imagen parda sobre un fondo blanco brillante. La tira B muestra una imagen de color pardo oscuro sobre un fondo pardo claro algo velado. La tira C muestra una imagen de color negro verdoso sobre un fondo gris muy velado.

10                   Una segunda tira de las hojas A, B y C, protegida de la luz, se almacena durante una hora en un recinto con una humedad relativa del 75% y una temperatura de aproximadamente 20°C. Las tiras se introducen seguidamente, junto con un dibujo transparente a tinta, a través de un aparato de exposición de funcionamiento continuo para el procedimiento diazotípico, con un cilindro de exposición de vidrio que tiene una temperatura superficial de 60°C aproximadamente, y en el cual está montada una lámpara de vapor de mercurio a presión elevada, a una velocidad tal que sobre la tira C ha blanqueado todo el diazo compuesto situado debajo de las porciones del dibujo libres de imagen.

20                   Las tiras se revelan seguidamente, con revelador B. El fondo "blanco" de las tiras B y C es mucho menos blanco que el de la tira A.

25                   El diazo compuesto con el grupo 2-pirrolidon(2)il(1) utilizado en el ejemplo fue preparado de la manera siguiente: se redujo 4-pirrolidon(2)il(1)-2-nitroanisol a 5-pirrolidon(2)il(1)-2-metoxianilina. El grupo amino fue reemplazado por un átomo de cloro, de acuerdo con Sandmeyer,



5 y el producto así formado fue nitrado. El átomo de cloro fue reemplazado subsiguientemente, por un grupo p-tolilitio con ayuda de p-tolilmercaptano. El 4-p-tolilitio-5-metoxi-2-pirrolidon(2)il(1)-nitrobenzeno así obtenido funde a 175-176°C. A partir de este nitro compuesto la sal de diazonio fue obtenida de la manera usual.

#### EJEMPLO IV

10 Un papel consistente en un 50% aproximadamente de fibras sintéticas, el cual ha sido recubierto previamente con una dispersión acuosa de sílice no coloidal y ha sido secado seguidamente, se sensibiliza con un líquido que contiene:

15 22 g de sal doble de cloruro de zinc y cloruro de 4-fenacetilamino-2-pirrolidon(2)il(1)-5-(2'-etilbut)oxi benceno diazonio  
5 g de ácido tartárico  
3 g de saponina  
en 1000 ml de agua

20 y se seca.

25 El papel diazotípico así obtenido contiene aproximadamente 0,37 milimoles de diazo compuesto por m<sup>2</sup>. El papel diazotípico se expone a la imagen como se ha descrito en el Ejemplo II y, seguidamente, se revela con revelador B.

La copia muestra una imagen parda sobre un fondo no coloreado.

30 El diazo compuesto utilizado en el Ejemplo fue preparado de la manera siguiente: se hizo reaccionar p-aminofenol con gamma-butirolactona, seguidamente, se ni

308000



tró y se alcoholó, con bromuro de 2-etilbutilo, a 2-nitro-4-pirrolidon(2)il(1) (2'-etilbut)oxi benceno. El grupo ni-  
tro fue reducido a un grupo amino. Este último fue acila-  
do con cloruro de fenacetilo. El producto así obtenido  
5 fue nitrado a 4-fenacetilamino-5-(2'-etilbutóxi)-2-pirro-  
lidon(2)il(1)-nitrobenceno, el cual funde a 148-151°C. A  
partir de este nitro compuesto se obtuvo el compuesto de  
diazonio de la manera usual.

EJEMPLO V

10 Una capa pelicular de acetato de celulosa de  
20 g/m<sup>2</sup> aproximadamente, aplicada sobre papel vegetal na-  
tural de aproximadamente 80 g/m<sup>2</sup>, se hidroliza superficial-  
mente hasta una profundidad de unas 4 micras y, después  
15 de eliminar los productos químicos utilizados para la hi-  
drólisis por lavado con agua, se sensibiliza con una solu-  
ción de

120 g de sal doble de cloruro de zinc y cloruro  
de 4,1pH, 2'H [1'H, 4'H]-2' [4']-imi-  
no-4'-[2']-amino-6'-metil-1', 3', 5'-tria-  
20 cinil-(1')-5-metoxi-2-pirrolidon(2)il(1)  
-benceno diazonio

5 g de ácido tartárico

200 ml de etanol (96%)

25 800 ml de agua

y se seca.

El material diazotípico así obtenido contiene  
aproximadamente 0,95 milimoles de diazo compuesto por m<sup>2</sup>.  
El material diazotípico se expone a la imagen como se ha  
30 descrito en el Ejemplo II y, seguidamente, se revela con



revelador B.

La copia muestra una imagen de color pardo oscuro sobre un fondo transparente.

5 El diazo compuesto utilizado en el Ejemplo fue  
preparado de la manera siguiente: se hizo reaccionar clor  
hidrato de 5-pirrolidon(2)il(1)-2-metoxianilina con dicia  
nodiamida, después de lo cual el substituyente biguanidi-  
no así introducido, fue convertido con anhídrido acético  
10 en un grupo 6-metil-4, [2]-imino-2, [4]-amino-1H, 4H [1H,  
2H]-1,3,5-triacinilo. El compuesto así obtenido fue ni-  
trado a 4,6'-metil-4' [2]-imino-2' [4]-amino-1'H, 4'H .  
[1'H, 2'H]-1', 3', 5'-triacinil(1')-2-pirrolidon(2)il  
(1)-5-metoxinitrobenceno que funde a 242°C. A partir de  
este nitro compuesto se obtuvo de la manera usual la sal  
15 de diazonio.

#### EJEMPLO VI

Se sensibiliza papel transparente (grado 506 de  
la Plastic Coating Corporation, Massachusetts, U.S.A.)  
20 con un líquido que contiene:

37 g de clorozincato de bis-N,N'-(4-diazo-2-meto  
xi-5-pirrolidon(2)il(1)fenil)urea

5 g de ácido tartárico

3 g de saponina

25 en 1000 ml de agua

y se seca.

El papel diazotípico transparente así obtenido,  
contiene aproximadamente 1,18 milimoles de diazo compues-  
to por m<sup>2</sup>. Una hoja del papel diazotípico se expone a la  
30 imagen debajo de una carta mecanografiada, hasta que todo

308000



el diazo compuesto situado debajo de las porciones de la carta libres de imagen, ha blanqueado y, seguidamente, se revela con revelador C.

5 La copia muestra una imagen parda de azo colorante sobre un fondo no coloreado. La imagen de azo colorante presenta una buena absorción de la radiación ultravioleta, de tal manera que la copia es eminentemente adecuada como original intermedio para hacer más copias sobre material diazotípico.

10 El diazo compuesto utilizado en el Ejemplo fue preparado de la manera siguiente: se hizo reaccionar 5-pirrolidon(2)il(1)-2-metoxianilina con fosgeno y se nitró seguidamente, como consecuencia de lo cual se formó bis-N, N'-(4-nitro-5-pirrolidon(2)il(1)-2-metoxifenil)urea, cuyo  
15 producto funde a 306-307°C. A partir de este bis-nitro compuesto se obtuvo la sal de bis-diazonio.

#### EJEMPLO VII

20 Se sensibiliza papel de base de color blanco de 80 g/m<sup>2</sup> para el procedimiento diazotípico, con un líquido que contiene:

25 20 g de clorozincato de éter 4-diazo-2-metoxi-5-pirrolidon(2)il(1)-feniltio-n-butílico  
5 g de ácido tartárico  
30 g de naftaleno 1,3,6-trisulfonato sódico  
30 ml de Vinnapas H.60 (dispersión de poli(acetato de vinilo) de la Wacker Chemie G. m.b.H., Munich, Alemania)  
30 en 1000 ml de agua



y se seca.

El material diazotípico así obtenido contiene aproximadamente 0,45 milimoles de diazocompuesto por m<sup>2</sup>. Una hoja del papel diazotípico se expone a la imagen de-  
5       bajo de una carta mecanografiada, hasta que todo el diazo  
compuesto situado debajo de las porciones de la carta li-  
bres de imagen, ha blanqueado y, seguidamente, se revela  
con revelador C.

10       La copia muestra una imagen parda sobre un fon-  
do blanco brillante.

El diazo compuesto utilizado en el Ejemplo fue  
preparado de la manera siguiente: se cloro p-nitrofenol a  
4-nitro-2-clorofenol. Este producto fue reducido, hecho  
reaccionar con gamma-butirolactona y, seguidamente, se me-  
15       tiló y se nitró. El 2-pirrolidon(2)il(1)-5-metoxi-4-clo-  
ronitrobenceno así obtenido fue convertido con butilmer-  
captano, en 4-butiltio-5-metoxi-2-pirrolidon(2)-il(1)-ni-  
trobenceno, que funde a 99°C. A partir de este nitro com-  
puesto se obtuvo la sal de diazonio de la manera usual.

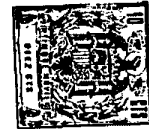
20

#### EJEMPLO VIII

Se sensibiliza un papel de base de color blan-  
co de 80 g/m<sup>2</sup> para el procedimiento diazotípico, con una  
solución de

25       25 g de clorozincato de éter etano-1,2-ditio-  
-bis-(4'-diazó-2'-metoxi-5'-pirrolidon  
(2)il(1)-fenílico)  
5 g de ácido tartárico  
30 ml de Vinnapas H.60  
30       30 g de naftaleno 1,3,6-trisulfonato sódico

308000



en 1000 ml de agua  
y se seca.

5 El papel diazotípico así obtenido contiene aproximadamente 0,39 milimoles de diazo compuesto por m<sup>2</sup>. Una hoja del papel diazotípico así obtenido se expone a la imagen y se revela como se ha descrito en el Ejemplo V.

La copia muestra una imagen parda sobre un fondo blanco brillante.

10 El diazo compuesto utilizado en el Ejemplo fue preparado de la manera siguiente: se hizo reaccionar 2-pirrolidon(2)il(1)-5-metoxi-4-cloronitrobenceno con etano-1,2-ditiol.

15 El éter etano-1,2-ditiol-bis-(4'-nitro-2'-metoxi-5'-pirrolidon(2)il(1)fenílico así producido, funde a 274-275°C. A partir de este bis-nitro compuesto, se preparó la sal de bis-diazonio de la manera usual.

#### EJEMPLO IX

20 Un papel blanco de 150 g/m<sup>2</sup>, revestido por un lado con una capa pelicular de acetato de celulosa (aproximadamente 50% en peso de ácido acético combinado) de un espesor de 10 micras aproximadamente, cuya capa ha sido fijada al papel por medio de un adhesivo y ha sido desacetilada hasta una profundidad de unas 4 micras hasta un  
25 contenido de acetilo medio, calculado como ácido acético combinado, del 20% en peso (lo que corresponde a un número medio de grupos acilo en los grupos OH de 0,7), se recubre por el lado desacetilado de la capa de acetato de celulosa, con un líquido que contiene:

30



- 13 g de dióxido de titanio con un tamaño de par-  
tícula de 0,2 micras aproximadamente
- 27 g de hidroxietilcelulosa Cellosize WP - og  
(de la Unión Carbide)
- 5 4 g de glioxal  
8 ml de etanol (96%)  
92 ml de agua
- y se seca en 110° durante 50 segundos.
- La capa así formada, se sensibiliza con una so-  
lución de
- 10 25 g de sal doble de cloruro de zinc y cloruro  
de 4-p-toliltio-5-metoxi-2-pirrolidón  
(2)il(1)benzeno diazonio  
en 500 ml de etanol (96%) y
- 15 500 ml de agua
- y se seca.
- La placa de impresión planográfica sensible a  
la luz así obtenida, se expone debajo de un original posi-  
tivo hasta que ha blanqueado todo el diazo compuesto si-  
tuado debajo de las porciones libres de imagen de ella, y
- 20 la imagen se revela subsiguientemente, humedeciendo abun-  
dantemente la superficie de la placa con un líquido que  
fue preparado por disolución de
- 12 g de floroglucina
- 25 11 g de ácido cítrico  
87 ml de ácido fosfórico concentrado  
en 950 ml de agua
- y llevando el pH de esta solución a 7 con una solución de  
hidróxido sódico.
- 30 Después del revelado, se lava la placa y se mon

308000



ta en una máquina offset, después de lo cual se pueden hacer tiradas inmediatamente con la placa.

El fondo de la placa es blanco brillante y no absorbe la tinta de impresión grasienta durante la impresión.

5

EJEMPLO X

Un papel blanco recubierto de barita se sensibiliza con una solución que contiene:

10

18 g de sal doble de cloruro de zinc y cloruro de 4-benciltio-5-benciloxi-2-pirrolidon (2)il(1)-benceno diazonio

5 g de ácido tartárico

15

5 ml de la solución acuosa al 40% de xileno sulfonato sódico, Naxonad 4 L (de la Nease Chemical Company, Lock Haven, Pennsylvania, Estados Unidos)

500 ml de etanol (96%)

500 ml de agua

20

y se seca .

El papel diazotípico así obtenido contiene aproximadamente 0,44 milimoles de diazo compuesto por m<sup>2</sup>, una hoja de este papel se expone a la imagen como se ha descrito en el Ejemplo II, y se revela con revelador A.

25

La copia muestra una imagen de color pardo-violeta muy oscuro sobre un fondo blanco.

30

El diazo compuesto utilizado en el ejemplo fue preparado de la manera siguiente: se benciló 4-pirrolidon (2)il(1)-2-clorofenol, seguidamente se nitró y, subsiguientemente, se hizo reaccionar con bencilmercaptano. El 4-ben



ciltio-5-benciloxi-2-pirrolidon(2)il(1)-nitrobenceno así obtenido funde a 167°C. A partir de este nitro compuesto se obtuvo la sal de diazonio de la manera usual.

EJEMPLO XI

5

Un papel de base de color blanco de 80 g/m<sup>2</sup> para el procedimiento diazotípico, se recubre con una capa por aplicación de 25 g aproximadamente de una dispersión que contiene:

10

115 g de oxalato de di(octadecilamonio)

35 g de fécula de patata hidrolizada, Farinex

T.S.D. (de la Nationale Zetmeelindustrie N.V., Veendam, Holanda)

7,5 g de goma arábica

15

2,5 g de ácido oxálico, 2H<sub>2</sub>O

en 1000 ml de agua

y se seca.

Se forma una capa sensible a la luz sobre la capa seca, por aplicación de un líquido que contiene:

20

7 g de sal doble de cloruro de zinc y cloruro

de 4-metiltio-2-pirrolidon(2)il(1)-5-metoxibenceno diazonio

20 g de 7'-hidroxi-1',2',4,5-naftimidazol

22,5 g de ácido tartárico

25

7,5 g de goma arábica

35 g de Farinex T.S.D.

115 g de oxalato de di(octadecilamonio)

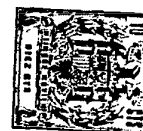
en 1000 ml de agua

y se seca.

30

El papel diazotípico así obtenido contiene apro

308000



ximadamente 0,40 milimoles de diazo compuesto por m<sup>2</sup>. Una hoja de éste se expone debajo de un dibujo transparente a tinta, hasta que ha blanqueado todo el diazo compuesto situado debajo de las porciones libres de imagen del dibujo. La hoja expuesta se revela poniéndola en contacto con una superficie calentada a 150°C.

La copia muestra una imagen de color rojo violeta sobre un fondo blanco brillante.

El diazo compuesto utilizado en el ejemplo fue preparado de la manera siguiente: se hizo reaccionar 5-pirrolidon(2)il(1)-4-nitro-2-metoxiclorobenceno (véase el Ejemplo III) con metilmercaptano. El 4-metiltio-5-metoxi-2-pirrolidon(2)il(1)-nitrobenceno así obtenido funde a 137-138°C. A partir de este nitro compuesto se obtuvo la sal de diazonio de la manera usual.

#### EJEMPLO XII

Un papel vegetal natural encolado, se sensibiliza con una solución que contiene:

21 g de sal doble de cloruro de zinc y cloruro de 4-N-metil-N-benzoilamino-5-metoxi-2-pirrolidon(2)il(1)-benceno diazonio  
5 g de ácido tartárico  
100 ml de etanol (96%)  
900 ml de agua

y se seca.

El papel diazotípico transparente así obtenido, contiene aproximadamente 0,63 milimoles de diazo compuesto por m<sup>2</sup>. Una hoja de este papel se expone a la imagen como se ha descrito en el Ejemplo I, y, seguidamente, se



revela con revelador B.

La copia muestra una imagen roja sobre un fondo transparente.

5 El diazo compuesto utilizado en el Ejemplo fue  
preparado de la manera siguiente: se convirtió 2-metila-  
mino-4-nitroanisol en 2-N-metil-N-benzoilamino-4-nitroani-  
sol, con cloruro de benzoilo. El grupo nitro de este pro-  
ducto fue reducido a un grupo amino, el cual fue hecho  
reaccionar con gamma-butirolactona. El 2-N-metil-N-benzoil-  
10 lamino-4-pirrolidon(2)il(1)-anisol así obtenido fue nitra-  
do a 4-N-metil-N-benzoilamino-5-metoxi-2-pirrolidon(2)il  
(1)-nitrobenzono, el cual funde a 137°C. A partir de este  
nitro compuesto se obtuvo la sal de diazonio de la manera  
usual.

15

#### EJEMPLO XIII

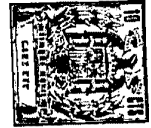
Un papel de base de color blanco de 80 g/m<sup>2</sup> pa-  
ra el procedimiento diazotípico, se sensibiliza con una  
solución de

20 25 g de sulfato ácido de 4-(4'-metilfeniltio)-  
5-(4'-clorofenoxi)-2-pirrolidon(2)il(1)  
-benceno diazonio  
5 g de ácido tartárico  
30 ml de Vinnapas H.60  
25 en 1000 ml de agua

y se seca.

El material diazotípico así obtenido contiene  
aproximadamente 0,40 milimoles de diazo compuesto por m<sup>2</sup>.  
Una hoja de éste se expone a la imagen y se revela como  
30 se ha descrito en el Ejemplo V.

308000



La copia muestra una imagen de color pardo oscuro sobre un fondo blanco brillante.

El diazo compuesto utilizado en el ejemplo fue preparado de la manera siguiente: se fundió 3,4-dicloronitrobenzoceno junto con para-clorofenol e hidróxido potásico. Como resultado se produjo 3-cloro-4-p-clorofenoxinitrobenzoceno. Este producto fue reducido y, seguidamente, se hizo reaccionar con gamma-butirolactona. El 4-p-clorofenoxi-3-cloropirrolidon(2)il(1)-benzoceno fue nitrado y convertido con para-tolilmercaptano, en 4-p-tolil-tio-5-p-clorofenoxi-2-pirrolidon(2)il(1)-nitrobenzoceno, que funde a 140-141 °C. A partir de este nitro compuesto se obtuvo la sal de diazonio de la manera usual.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 1 de Junio de 1964, bajo el número 6406149, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

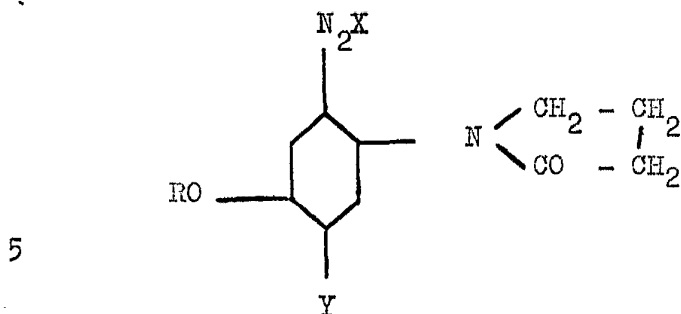
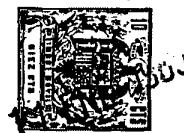
20

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:

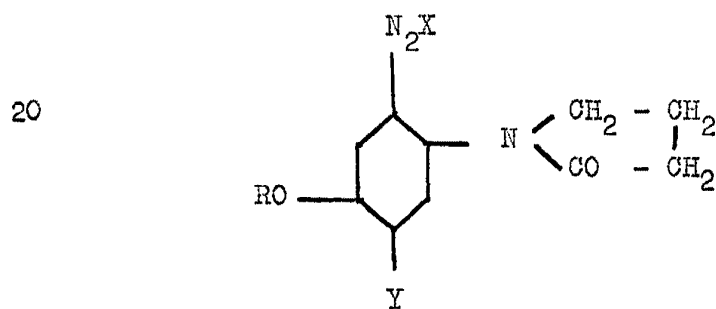
1.- Mejoras introducidas en la preparación de materiales diazotípicos caracterizadas porque dichos materiales contienen una sal de benzoceno diazonio de la fórmula general:

30



10 en la cual X es un anión, R representa un grupo alcoholo, alcoholo ramificado, alcoholo no saturado, cicloalcoholo, aralcoholo o arilo, e Y representa un substituyente del grupo formado por grupos acilamino, grupos mercapto esterificados, grupos dihidrotriacinilo y grupos fenilo substituidos o no substituidos.

15 2.- Mejoras introducidas en la preparaci3n de materiales diazot3picos de un solo componente de acuerdo con el punto 1, caracterizadas porque dichos materiales contienen una sal de benceno diazonio de la f3rmula general:



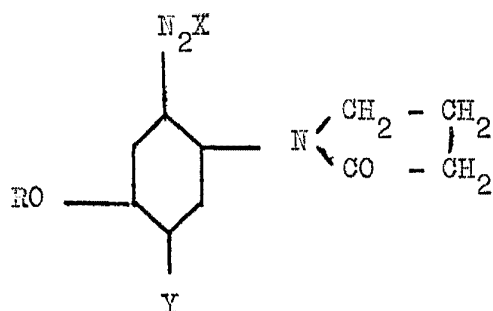
25 en la cual Y es un radical benzoilamino.

30 3.- Mejoras introducidas en la preparaci3n de materiales diazot3picos de un solo componente de acuerdo con el punto 1, caracterizadas porque dichos materiales contienen una sal de benceno diazonio de la f3rmula general:

308000



5

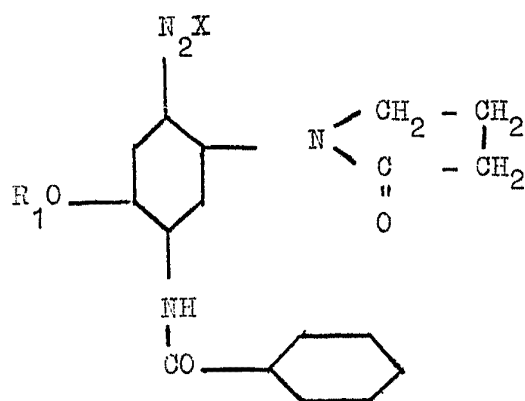


en la cual Y representa un grupo tio(alcohilo, aralcohilo o arilo).

10

4.- Mejoras introducidas en la preparación de diazo compuestos con la fórmula general:

15

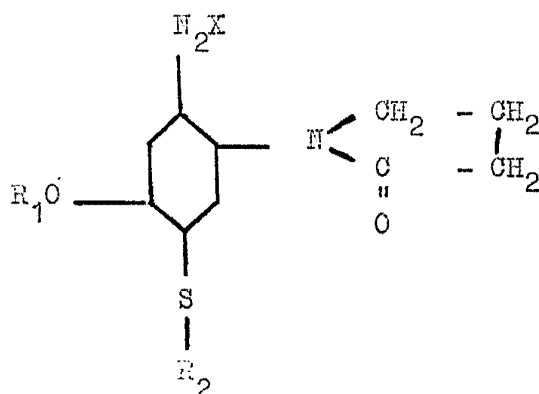


20

en la cual R<sub>1</sub> es un grupo alcohilo no ramificado que tiene hasta 5 átomos de carbono.

5.- Mejoras introducidas en la preparación de diazo compuestos con la fórmula general:

25



30



en la cual  $R_1$  representa un grupo alcohol no ramificado que tiene hasta 5 átomos de carbono, y  $R_2$  representa un grupo alcohol que tiene hasta 4 átomos de carbono, o un grupo bencilo o fenilo substituídos o no substituídos.

5                   6.- Mejoras introducidas en la preparación de materiales diazotípicos.

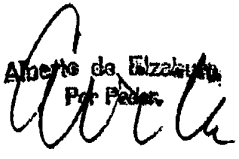
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

10                   Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

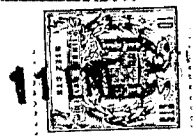
Madrid,

P. A. 11 ENE 1965

Alberto de Elzaburu  
Prof. Páramo



308,000



308000

FIG. 1.

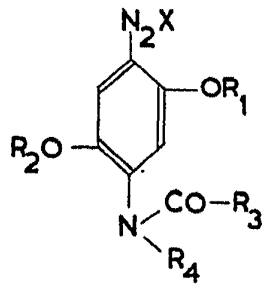


FIG. 2.

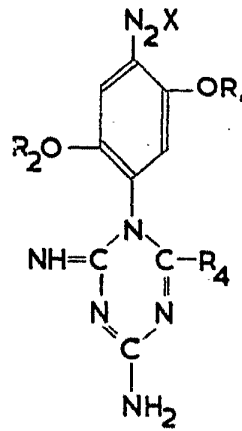


FIG. 3.

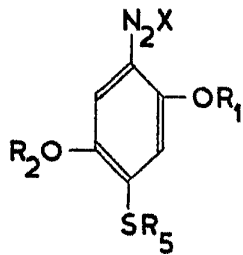


FIG. 4.

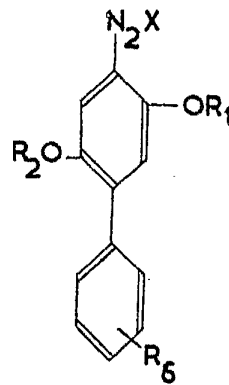


FIG. 5.

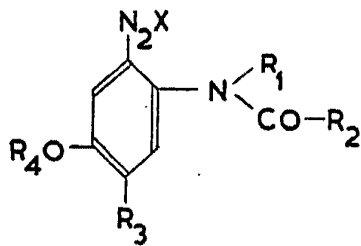


FIG. 6.

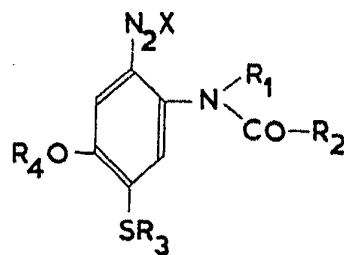
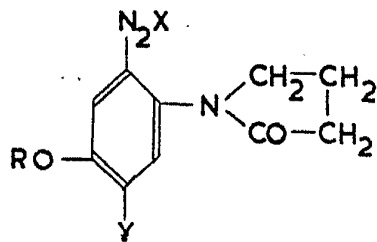


FIG. 7.



Albertus de Elizabeth  
Por Pedes.