

10 MAR 1965

P- 28.379

B.O. 3920



310378

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
PATENTE DE INVENCION  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de CHEMISCHE FABRIEK L. VAN DER GRINTEN N.V., entidad holandesa, establecida en Venlo, Holanda, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE MATERIALES DIAZOTIPICOS REVELABLES POR CALOR"

-----

La invención se refiere a un material diazotípico revelable por calor, que contiene un diazocompuesto, un componente de azo-copulación, un compuesto de reacción ácida y un agente revelador el cual, por calentamiento, es capaz de neutrali-  
5 zar un ácido.

Se conocen materiales diazotípicos revelables por calor. Como regla, ellos difieren esencialmente de los conocidos materiales diazotípicos de dos compuestos, sólo en que, además del diazocompuesto, el componente de azo-copulación y un com-  
10 puesto de reacción ácida, contienen, también el álcali neces-



rio para el revelado. Este álcali, sin embargo, ha sido in-  
corporado al material de tal manera que solamente resulta  
activo después de que el material ha sido calentado hasta  
100-200°C. El álcali puede estar presente en la capa sensi-  
5 ble a la luz, por ejemplo en un estado combinado químicamen-  
te, neutro, por ejemplo en un compuesto tal como uréa (la  
cual por calentamiento por encima de 150°C, por ejemplo,  
muestra una descomposición acelerada con separación de amo-  
níaco), o puede ser incorporado a una capa separada, la cual  
10 está en contacto con la capa sensible a la luz o separada  
de la capa sensible a la luz por medio de una capa denomi-  
nada intermedia. En este caso, el agente revelador puede  
ser una amina alifática.

Véase: Kosar J., *Photographic Science & Eng.* 5,  
15 239-243 (1.961).

La fabricación de un material diazotípico de ca-  
pa múltiple y revelable por calor es pesada y cara, espe-  
cialmente cuando se hace uso de líquidos no acuosos, de tal  
manera que este material será considerablemente más caro que  
20 los materiales diazotípicos de dos componentes comparables.

Los materiales diazotípicos revelables por calor,  
en los que se emplea como agente revelador la urea y otro  
compuesto similar que por calentamiento desprenda amoníaco  
o una amina, y en los que todos los componentes requeridos  
25 para la formación del azo colorante han sido incorporados  
en una capa, pueden ser fabricados realmente de una manera  
razonablemente barata, pero han de ser revelados a tempera-  
turas de unos 180°C si han de proporcionar imágenes de azo-  
colorante suficientemente intensas. Estas elevadas tempera-  
30 turas de revelado no son convenientes. Además, estos mate -

310378

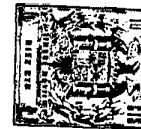


riales no pueden ser estabilizados hasta el grado apropiado. Cuando se incorpora a este material una cantidad suficiente de un compuesto de reacción ácida para obtener un material de buenas cualidades de conservación, éste apenas muestra ningún revelado. Cuando la cantidad de ácido se disminuye hasta que el material proporciona una imagen de azo-colorante suficientemente intensa después del revelado, las cualidades de conservación del material son absolutamente insuficientes.

10                   Se han efectuado intentos de superar esta dificultad estabilizando estos materiales con ácidos que se descomponen y/o volatilizan por calentamiento.

La memoria de la Patente Británica 907.724 describe un material diazotípico revelable por calor, el cual, además del diazo compuesto y del componente de azo-copulación, contiene un ácido que se volatiliza o se descompone a temperaturas elevadas, así como un agente revelador que, por calentamiento, libera un componente de reacción básica. Como ácidos que se volatilizan o se descomponen por calentamiento, se mencionan: ácido malónico, ácido glucónico, ácido cianoacético, ácido málico y ácido maléico. El agente revelador es, preferiblemente, una substancia que, por calentamiento, desprende amoníaco o una amina, tal como urea, guanidina y sus derivados alcohólicos; sin embargo, puede consistir, también, en una sal de una alcohol amina y, especialmente, de una hidroxialcoholamina, con un ácido que se volatiliza o se descompone por calentamiento. Los agentes reveladores mencionados en la memoria de la patente británica son fácilmente solubles en agua. El material diazotípico debe estar exento de substancias higroscópicas,

15  
20  
25  
30

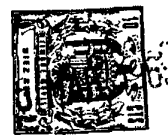


tales como etilénglicol, puesto que estas sustancias man-  
tienen el contenido de humedad de la capa sensible a la luz  
a un valor tal, o lo llevan hasta un valor tal, que en di-  
cha capa hay siempre presente una pequeña cantidad de disol-  
5 vente del diazocompuesto, del componente de azo-copulación  
y del agente revelador, lo que da como resultado una forma-  
ción prematura del azo-colorante. (Véase la página 1, línea  
61 a 79 de la memoria de la Patente Británica).

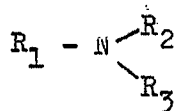
El material diazotípico descrito en la memoria de  
10 la Patente Británica 907.724 puede efectivamente ser conser-  
vado durante algún tiempo si tiene solamente un contenido de  
humedad muy bajo y se conserva en un envase impermeable en  
un sitio frío, aunque incluso en estas favorables condicio-  
nes no es muy estable como consecuencia del elevado conteni-  
15 do de agente revelador soluble en agua y del contenido de  
ácido relativamente bajo. Sin embargo, cuando se expone al  
aire, en particular cuando se utiliza para hacer copias,  
por ejemplo en una oficina, absorbe la humedad del aire (cier-  
tamente cuando el soporte es papel) y, a pesar de la ausen-  
20 cia de sustancias higroscópicas, tiene pronto lugar una  
inconveniente y prematura formación de azo-colorante. Por  
esta razón, el material diazotípico descrito en la memoria  
de la Patente Británica es inadecuado en la práctica.

La presente invención se refiere a un material  
25 diazotípico revelable por calor que contiene un diazocom-  
puesto, un componente de azo-copulación, un compuesto de  
reacción ácida y un agente revelador que es una sal inso-  
luble en agua de un ácido polibásico que tiene una primera  
constante de disociación entre  $7 \times 10^{-2}$  y  $1 \times 10^{-4}$ , y una  
30 amina alifática primaria, secundaria o terciaria de la fórr

310378



mula general:



5 en la cual  $R_1$  es un radical de hidrocarburo alifático con 8 átomos de carbono por lo menos, y  $R_2$  y  $R_3$  representan un átomo de hidrógeno o un radical de hidrocarburo alifático, mientras que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  juntos contienen por lo menos 16 átomos, de carbono, conteniendo la sal por lo menos dos cationes formados a partir de una amina de acuerdo con la fórmula anterior. Los diversos componentes están distribuidos en dos capas como máximo.

15 Generalmente, el material diazotípico de acuerdo con la invención tiene cualidades de conservación mucho mejores que el material diazotípico comparable que contiene uno de los agentes reveladores conocidos, mientras que puede ser revelado a temperaturas inferiores a los 150°C y, no obstante, se pueden hacer con él copias que muestran una intensa imagen de azo-colorante.

20 Es sorprendente que las sales de acuerdo con la definición anterior puedan ser utilizadas como agentes reveladores en los materiales diazotípicos revelables por calor. Su solubilidad en agua y en los líquidos sensibilizantes acuosos ácidos habituales, es muy baja y es del orden de menos de unos pocos miligramos por 100 ml de líquido. Además, las aminas presentes en las sales son, también prácticamente insolubles en agua y tienen un carácter hidrófobo en lugar de hidrófilo.

30 El agente revelador puede ser una sal de una amina tal como hexadecilamina, octadecilamina, eicosilamina, doco-



silamina, dioctilamina, dioctadecilamina, N-metil-N-octadecilamina, N,N-di-metil-N-octadecilamina, 9-octadecenilamina, 3-(octadecil)oxipropilamina. En una molécula de una sal que puede servir como agente revelador han de estar presentes por lo menos dos cationes derivados de tales aminas. Los cationes pueden ser idénticos o diferentes.

Se ha descubierto que, como regla, las cualidades de conservación del material diazotípico de acuerdo con la invención, son mejores a medida que los cationes del agente revelador derivan de aminas más elevadas. Sin embargo, en proporción al aumento del peso molecular de los cationes, aumenta la cantidad de agente revelador que es necesaria para obtener un buen revelado y, en consecuencia, aumenta también la cantidad de agente revelador que ha de ser aplicada al material diazotípico por metro cuadrado.

Los ácidos con los que se pueden formar sales adecuadas como agentes reveladores son, por ejemplo, el ácido oxálico, el ácido fosfórico, el ácido metafosfórico, el ácido fosforoso, el ácido diglicólico, el ácido maléico, el ácido dimetilmalónico y el ácido tartárico.

Las sales adecuadas como agentes reveladores pueden ser utilizadas en el material diazotípico de acuerdo con la invención, individualmente o mezcladas entre sí.

Los osalatos son agentes reveladores muy adecuados a causa de las excelentes cualidades de conservación del material diazotípico confeccionado con ellos.

Un agente revelador particularmente adecuado es el oxalato de di(octadecilamonio). Es fácilmente accesible, y con él se puede preparar un material diazotípico que tenga excelentes cualidades de conservación y que proporcione un

310378



intenso color por revelado.

El compuesto de reacción ácida presente en la capa sensible a la luz puede ser uno de los ácidos utilizados comúnmente en el material diazotípico, tales como el ácido tartárico y el ácido cítrico. Sin embargo, en el material diazotípico de acuerdo con la invención, se utiliza, preferiblemente, un ácido moderadamente fuerte que no sea volátil a temperaturas inferiores a 100°C. Se pueden obtener buenos resultados con ácidos no volátiles que tengan una constante de disociación mayor de  $10^{-3}$ . Tales ácidos son, por ejemplo, el ácido oxálico, el ácido fosfórico, el ácido maléico, el ácido sulfúrico y el sulfato ácido de potasio.

Entre estos ácidos el ácido oxálico es sobresaliente. Estabiliza muy bien y el número de moléculas gramo de este ácido que puede ser utilizado en el material diazotípico de acuerdo con la invención, puede ser mayor que el de los ácidos tales como el ácido fosfórico y el ácido maléico. Cuando se utiliza una cantidad comparativamente grande de los ácidos últimamente mencionados, y el color del azo colorante formado por revelado varía al disminuir el pH, puede resultar perjudicialmente afectado el matiz de este azo colorante. Esto sucede, por ejemplo, con los colorantes formados a partir de diazo compuestos 4-ter-aminobencénicos y el importante componente de azo-copulación que es el ácido 2,3-dihidroxi-naftaleno-6-sulfónico, los cuales son de color rojo-violeta en lugar de azul-violeta a un pH inferior a 3. El ácido oxálico no provoca este cambio de color.

El material diazotípico de acuerdo con la invención puede ser preparado por tratamiento de la superficie de



un material de soporte de una manera habitual, con un líquido sensibilizador acuoso o no acuoso, en el que ha sido dispersado el agente revelador.

5 Con el fin de que sea capaz de dispersar apropiadamente el agente revelador, y de obtener una dispersión razonablemente estable, es necesario utilizar un agente de dispersión en el líquido sensibilizante.

Si el líquido sensibilizante es un líquido acuoso, el agente de dispersión a utilizar puede ser una substancia adecuadamente tensioactiva, tal como sulfato de alcohol laurilico y monolaurato de polioxietileno sorbitán. Se obtienen mejores resultados con aglutinantes orgánicos formadores de película e hidrófilos, que son solubles en líquidos acuosos ácidos, tales como metilcelulosa, hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa alcohol polivinilico y goma arábica. Como agente de dispersión en líquidos acuosos, se puede utilizar también con frecuencia, con buenos resultados una cantidad de una dispersión acuosa de una resina sintética, por ejemplo de poli (acetato de vinilo) o de poli (metacrilato de n-butilo).

Si el líquido sensibilizante no es un líquido acuoso, se puede utilizar como agente de dispersión, un aglutinante hidrófobo que sea soluble en el líquido, tal como etil celulosa, poli (acetato de vinilo) y nitrato de celulosa.

25 El material diazotípico de acuerdo con la invención puede ser preparado, también, y frecuentemente con ventaja, en dos etapas, por ejemplo recubriendo primeramente un material de soporte con una dispersión del agente revelador y secando, y seguidamente, sensibilizando la capa seca así formada con una solución de un diazocompuesto y se-

310378



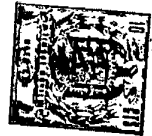
cando el material de nuevo. (El componente de azo-copulación y el compuesto de reacción ácida pueden ser incorporados a la dispersión o al líquido sensibilizante, según se desee).

Cualquiera que sea el método de fabricación, el material diazotípico de acuerdo con la invención se prepara, preferiblemente, en forma de material de una capa. Sin embargo, puede tener también una composición en dos capas.

Los materiales diazotípicos de acuerdo con la invención, preparados con una dispersión que contiene aglutinante, tienen mejores cualidades de conservación y son revelados con mayor rapidez que los materiales correspondientes que han sido preparados con una dispersión exenta de aglutinante.

Frecuentemente, durante la dispersión del agente revelador en el agua, se forma en la dispersión una espuma muy estable. Esta espuma puede ser muy inconveniente, por ejemplo, cuando sobre un material de soporte se forma una capa con la dispersión. Es bastante curioso que durante la preparación de estas dispersiones acuosas del agente revelador, solamente se forma poca espuma, si es que se forma alguna, si en el agente revelador están presentes cationes derivadas de aminas secundarias superiores, tales como la di(octadecil) amina. Se logran resultados favorables con agentes reveladores en los que aproximadamente un 30 a un 60% de los cationes son iones de di(octadecil)amonio.

Los diazocompuestos que son eminentemente adecuados para utilizarlos en el material diazotípico de acuerdo con la invención, son los diazocompuestos bencénicos con un grupo amino secundario o terciario en posición para. Se pueden obtener resultados muy adecuados con, por ejemplo, 4-



diazo-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-N,N-dietilanilina, 4-diazo-N-etil-N-2'-hidroxietilanilina, 4-diazo-3-etoxi-N,N-dietilanilina, 4-diazo-2-cloro-N,N-dietilanilina, 4-diazo-N-metil-N-ciclohexilanilina, 4-diazo-N-etil-N-bencilanilina, 4-diazo-5-cloro-2-(4'clorofenoxi)-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-5-cloro-2-etoxi-N-metil-N-bencilanilina, 4-diazofenilmorfolina, 4-diazo-2,5-dietoxi-N-etil-N-bencilanilina, 4-diazo-2,5-dietoxifenilmorfolina, 4-diazo-2,5-di-n-butoxifenilmorfolina, 4-diazo-2,5-dimetoxifenilpiperidina, N-4-diazo-2,5-dipropoxifenil-N'-metilpiperacina, N-4-diazo-2,5-dietoxifenil-N'-acetilpiperacina, 4-diazo-difenilamina y 4-diazo-2-metoxi-N-metilanilina.

Componentes de azo-copulación adecuados son, por ejemplo, 2,3-dihidroxinaftaleno, ácido 2,3-dihidroxinaftaleno-6-sulfónico, ácido 2,7-dihidroxinaftaleno-3,6-disulfónico, ácido 2-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico, ácido 1-benzoflamino-8-hidroxinaftaleno-4-sulfónico, resorcina, flogroglucina, 7'-hidroxi-1',2',4,5-nartimidazol y 3,5-dihidroxibenceno carbonamida. Además de los componentes azo de copulación azul, tales como, por ejemplo, el ácido 2,3-dihidroxinaftaleno-6-sulfónico, se pueden utilizar, también en el material diazotípico de acuerdo con la invención, los llamados componentes matizadores de copulación amarilla, con el fin de obtener un material revelable en negro. Ejemplos de tales componentes de azo-copulación son la acetacetanilida, la 3-hidroxiacetacetanilida, la 4-hidroxiacetacetanilida, la 3-carboxiacetacetanilida, la 4-carboxiacetacetanilida, el 3-metoxifenol, el sulfóxido de direxerilo, el ácido 2-acetoacetaminonaftaleno-6-sulfónico, el ácido 2-acetoacetaminonaftaleno-7-sulfónico, el ácido 2-

310378



acetoacetaminonaftaleno-8-sulfónico, el ácido 2-acetoacetaminonaftaleno-1-sulfónico, el ácido 1-acetoacetaminonaftaleno-4-sulfónico, el ácido 1-acetoacetaminonaftaleno-5-sulfónico.

5 El soporte del material diazotípico de acuerdo con la invención puede ser papel, papel vegetal, tela, papel tela para dibujo, película de poliéster, película de acetato de celulosa, papel sintético, etc.

#### Ejemplo I

10

Se disuelven 810 g de octadecilamina en 23.000 ml de etanol (96%). La solución se calienta hasta 60°C y, mientras se agita, se añade gradualmente una cantidad tal de una solución de 202 g de ácido oxálico con 2 moléculas de agua en 3.000 ml de etanol (96%), que la mezcla de reacción tenga una reacción neutra al tornasol.

15

La mezcla de reacción se enfría hasta 35°C, el precipitado así formado se escurre a vacío, y el residuo se lava con etanol. Después de secar, el residuo pesa 832 g. El oxalato de di(octadecilamonio) así preparado funde a 204-205°C.

20

A) Se prepara una dispersión que contiene 100 g de oxalato de di(octadecilamonio), 100 ml de etanol (96%) y 1000 ml de agua, y esta dispersión se muele durante 20 horas en un molino de bolas.

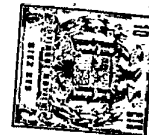
25

B) Se prepara una solución de 20 g de sal doble de cloruro de zinc y cloruro de 4-morfolinobencenodiazonio, 40 g. de la sal sódica del ácido 2,3-dihidroxinaftaleno-6-sulfónico y 27 g de ácido oxálico, en 1000 ml de agua.

3

30

Seguidamente, se añaden juntos 550 g de la dis -



310378

persión A, 200 ml de la solución B y 250 ml de agua y se agita la mezcla hasta que sea homogénea.

Un papel base de color blanco de  $80 \text{ g/m}^2$  para el proceso diazotípico, se sensibiliza con la mezcla de tal manera que, después de secar, está presente sobre él una capa  
5 uniforme de unos  $7 \text{ g/m}^2$ . Del papel diazotípico así formado, se corta una hoja que se marca con la letra C.

Una hoja del mismo papel base de color blanco para el proceso diazotípico, se sensibiliza con la solución  
10 descrita en el Ejemplo 7 de la memoria de la Patente Británica 907.724, de tal manera que, después de secar, el papel diazotípico así obtenido, el cual se marca con la letra D, tiene igual sensibilidad a la luz que el papel diazotípico C. Una tira de las dos hojas se mantiene durante 24  
15 horas en un recinto a una temperatura de  $35^\circ\text{C}$  y con una humedad relativa del 75%.

Después de estas 24 horas, la tira D muestra un intenso color azul por toda su superficie, mientras que la tira C está prácticamente tan amarilla como antes. Las dos  
20 tiras se exponen hasta que todo el diazocompuesto presente sobre ellas se ha blanqueado. Ahora, la tira C muestra una ligera veladura algo violeta. La tira D, por el contrario, muestra un intenso color azul. La diferencia de cualidades de conservación se aprecia por la diferencia del grado de  
25 formación prematura de azo-colorante y, en este aspecto, el material diazotípico de acuerdo con la invención es decididamente superior.

Las restantes partes de los papeles diazotípicos C y D se exponen a la imagen, en estado reciente, debajo  
30 de una carta mecanografiada sobre papel delgado hasta que

310378



debajo de las partes blancas de la carta se ha blanqueado todo el diazocompuesto y, seguidamente, se guían sobre un cilindro metálico giratorio con una temperatura de la superficie de unos 150°C, estando sus lados sensibles a la luz en contacto con la superficie del cilindro durante 10 segundos.

La copia sobre la hoja D muestra una imagen de color azul-violeta sobre un fondo blanco, y la copia sobre la hoja C una imagen violeta sobre un fondo blanco.

10

Ejemplo II

A) Se prepara una dispersión que contiene 80 g de oxalato de di(octadecilamonio), 20 g de metilcelulosa del tipo Tylose MH 200 K (de la Kalle A.G., Wiesbaden - Biebrich, Alemania), 1000 ml de agua y esta dispersión se muele durante 20 horas en un molino de bolas.

B) Se prepara una solución de 33 g de sal doble de cloruro de zinc y cloruro de 4-morfolino-2,5-dietoxibencenodiazonio, 16,5 g de ácido tartárico, 100 g de la sal sódica del ácido 2,3-dihidroxinaftaleno-6-sulfónico, en 1000 ml de agua.

Seguidamente, se añaden juntos 500 g de la dispersión A, 75 ml de la solución B, 100 ml de ácido sulfúrico 0,1N, 0,2 g del agente antiespumante a base de silicona S.A.G.470 (de la Union Carbide Corp., Nueva York, Estados Unidos), 20 ml de agua, y se agita el líquido hasta homogeneidad.

Una hoja de papel base de color blanco de 80 g/m<sup>2</sup> para el proceso diazotípico, se sensibiliza con este líquido y, seguidamente, se seca.



La hoja sensibilizada se expone a la imagen como se ha descrito en el Ejemplo I y se revela guiándola sobre un cilindro de metal giratorio con una temperatura de superficie de unos 150°C, de tal modo que la cara sensible a la luz esté en contacto con la superficie del cilindro durante 8 segundos.

La copia muestra una imagen azul intensa sobre un fondo blanco brillante.

### Ejemplo III

10

1. 100 g de oxalato de di(octadecilamonio) se dispersan en una solución de 15 g de goma arábiga en 500 ml de agua y esta dispersión se muele durante 20 horas en un molino de bolas.

15

2. Se prepara una solución que contiene 20 g del alcohol polivinílico Rhodoviol 30/20 M (de la Rhône-Poulenc S.A., París, Francia) 30 g del alcohol polivinílico Rhodoviol 4/200 P (de la Rhône-Poulenc S.A.) 5 g de polivinil pirrolidona K30 (de la Fluka A.G. Chemische Fabrik Buchs S.G., Suiza) 1,2 g de la sal sódica del ácido 2-acetaminonaftaleno-6-sulfónico, 2,4 g de la sal sódica del ácido 1-benzoilamino-8-hidroxinaftaleno-4-sulfónico, 16,4 g de la sal sódica del ácido 2,3-dihidroxinaftaleno-6-sulfónico y 400 ml de agua.

20

25

3. La dispersión preparada como se ha descrito en 1, se mezcla con la solución preparada como se ha descrito en 2; al líquido así obtenido se añaden 18 g de ácido oxálico y el volumen total de líquido se completa hasta un litro.

30

Con el líquido preparado como se ha descrito an-

310378



teriormente, se trata un papel base de color blanco de 80 g/m<sup>2</sup> para el proceso diazotípico, de tal manera que se aplica sobre una cara del mismo una capa líquida de unos 50 g/m<sup>2</sup> y, seguidamente, se seca.

5           La cara del papel así tratada se sensibiliza con una solución de 14 g de sulfato de 4-morfolino-2,5-dietoxibencenodiazonio, 1 g de monolaurato de polioxietileno sorbitan Tween 20 (de la Atlas Powder Co., Wilmington, Delaware, Estados Unidos), en 1000 ml de agua y se seca.

10           Una hoja del material diazotípico así preparado, se expone a la imagen debajo de una carta mecanografiada sobre papel translúcido apropiado de unos 50 g/m<sup>2</sup>, hasta que debajo de las porciones blancas de la carta se ha blanqueado casi todo el diazocompuesto.

15           La hoja de material diazotípico expuesta a la imagen se revela subsiguientemente, guiándola sobre un rodillo giratorio calentado, con una temperatura de superficie de unos 150°C, de tal modo que la parte posterior de la hoja esté en contacto con la superficie del rodillo durante 8  
20 segundos.

La copia muestra una intensa imagen negra.

#### Ejemplo IV

25           Se prepara una dispersión que contiene 400 g de oxalato de di(octadecilamonio), 40 g de monolaurato de polioxietileno sorbitan Tween 20 y 1000 ml de agua, y esta dispersión se muele durante 20 horas en un molino de bolas. La dispersión se filtra, quedando detrás las partículas dispersadas como residuo sobre el filtro. Este residuo se se-  
30 ca.



a) A un líquido sensibilizante que contiene 6 g de sal doble de cloruro de zinc y cloruro de 4-dietilamonobencenodiazonio, 10 g de sal sódica de ácido 2-acetoacetaminonaftaleno-6-sulfónico, 22 g de ácido oxálico, 100 ml de la dispersión acuosa de poli(acetato de vinilo) Vinnapas H.60 (de la Wacker-Chemie G.m.b.H., Munich, Alemania) y 800 ml de agua, se añaden 60 g del residuo anterior, después de lo cual se homogeneiza el líquido por agitación.

10 Una hoja de papel transparentizado de 50 g/m<sup>2</sup> para el proceso diazotípico, se sensibiliza con este líquido. Después de secar, la hoja sensible a luz así obtenida se expone a la imagen debajo de un dibujo transparente a tinta hasta que debajo de las porciones libres de imagen del dibujo se ha blanqueado todo el diazocompuesto. La hoja expuesta se revela como se ha descrito en el Ejemplo II. La copia muestra una imagen amarilla sobre un fondo translúcido exento de color. Es muy adecuado como original intermedio para la preparación de otras copias sobre material diazotípico.

25 b) A un líquido sensibilizante que contiene; 10 g de sal doble de cloruro de zinc y cloruro de 4-morfolino-2,5-dietoxibencenodiazonio, 25 g de la sal sódica del ácido 2,3-dihidroxi-naftaleno-6-sulfónico, 40 g de ácido tartárico, 400 ml de dispersión acuosa de poli(metacrilato de n-butilo) Plextol P2n (de la RÜhm & Haas G.m.b.H., Darmstadt, Alemania) y 500 ml de agua, se añaden 100 del residuo anterior, después de lo cual se homogeneiza el líquido por agitación.

30 Una hoja de papel transparentizado de 50 g/m<sup>2</sup> pa-

310378



ra el proceso diazotípico, se sensibiliza con este líquido. Después de secar, la hoja sensible a la luz así obtenida se expone a la imagen y se revela como se ha descrito en a).

La copia muestra una imagen de color azul-violeta sobre un fondo translúcido exento de color.

#### Ejemplo V

63 g de ácido oxálico se disuelven en 10.000 ml de etanol (96%). Esta solución se calienta hasta 60°C y se añaden, gradualmente, 135g de octadecilamina.

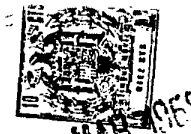
El líquido se calienta seguidamente hasta su punto de ebullición, después lo cual se añade, gradualmente, la siguiente solución que ha sido calentada hasta unos 60°C.

256 g de dioctadecilamina en 5000 ml de etanol (96%).

Después de que esta solución ha sido completamente añadida a la solución primeramente mencionada, el líquido así obtenido se calienta durante media hora a 75°C. Después de que el líquido ha sido enfriado hasta la temperatura ambiente, se escurre a vacío el precipitado y se lava con etanol (96%). El producto así obtenido funde a 153-156°C.

En una solución de 50 g de etil celulosa (baja viscosidad, de la Hercules Powder Co., Inc., Wilmington, Del., Estados Unidos) en 1000 ml de etanol (96%), se dispersan 120 g del producto preparado como se ha descrito arriba. La dispersión así obtenida se muele durante 20 horas en un molino de bolas.

Después de la operación de molienda, se forma una



capa de aproximadamente 10 g/m<sup>2</sup>, peso en seco, sobre papel vegetal natural aprestado de 80 g/m<sup>2</sup>, con la dispersión molida. Sobre esta capa, se aplica una capa sensible a la luz, extendiendo sobre ella un líquido que contiene 10 g de sulfato de 4-morfolino-2,5-dietoxibenceno diazonio, 20 g de sal sódica del ácido 2,3-dihidroxinaftaleno-6-sulfónico, 40 g de alcohol polivinílico Rhodoviol 4/200 P ( de la Rhône Poulenc S.A.) 15 g de ácido maléico y 1000 ml de agua, y se seca.

10 Una hoja del material diazotípico transparente así obtenido se expone a la imagen y se revela como se ha descrito en el Ejemplo II.

La copia muestra una imagen azul sobre un fondo transparente.

15 Ejemplo VI

A 2.000 ml de etanol (96%) se añaden 50 ml de ácido fosfórico (85% en peso). Este líquido se calienta hasta 50°C, después de lo cual se añaden, gradualmente, 100 g de octadecilamina.

20 El líquido se calienta, seguidamente, hasta su punto de ebullición. Por enfriamiento cristaliza el fosfato ácido de octadecilamonio. El precipitado se filtra y se recristaliza en etanol (96%). Se obtiene un polvo cristalino blanco.

25 Se disuelve 60,6 g de este polvo en 1000 ml de etanol (96%).

30 Esta solución se calienta hasta su punto de ebullición, después de lo cual se añade, gradualmente, una solución caliente de 172 g de di(octadecil)amina en 10.000 ml de etanol

310378



(96%).

El líquido se enfría y el precipitado así formado se escurre a vacío.

El precipitado se lava con etanol (96%). El producto así obtenido es cristalino y funde a 98-106°C.

Se prepara una dispersión que contiene 200 g del fosfato preparado como se ha descrito arriba, 30 g de goma arábica y 1000 ml de agua, y la dispersión se muele durante 20 horas en un molino de bolas.

10 A 500 ml de esta dispersión se añaden: 10 g de alcohol polivinílico Rhodoviol 30/20 M, 30 g de alcohol polivinílico Rhodoviol 4/200 P, 20 ml de ácido fosfórico (85% en peso) y 450 ml de agua, y con el líquido así obtenido se trata sobre una cara un papel base, de color blanco, de 80 g/m<sup>2</sup> para el proceso diazotípico. Después de secar, la cara así tratada se sensibiliza con un líquido que contiene: 10 g de sal doble de cloruro de zinc y cloruro de 4-p-toliltio-2,5-dietoxibenceno diazonio, 2 ml de mono-  
15 laurato de polioxietileno sorbinan, Tween 20, 20 g de la sal sódica del ácido 2-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico,  
20 1000 ml de agua, y se seca de nuevo.

Una hoja del papel diazotípico así obtenido se expone a la imagen y se revela como se ha descrito en el Ejemplo II. La copia muestra una imagen purpura sobre un  
25 fondo blanco

#### Ejemplo VII

Se disuelven 100 g de octadecilamina en 4000 ml de etanol (96%). Esta dispersión se calienta hasta 50°C y, mientras se agita, se añade, gradualmente, una cantidad tal  
30



de una solución de 28 g de ácido tartárico en 280 ml de etanol, que la mezcla de reacción tenga una reacción neutra al tornasol.

La mezcla de reacción se enfría hasta 0°C y el precipitado así formado se escurre a vacío. El residuo se lava con etanol (96%) y se seca. El residuo seco pesa 115,5 g.

El punto de fusión del tartrato así preparado es de 108°C.

Se prepara diglicolato de di(octadecilamonio) de una manera análoga. Durante la preparación de este producto, en la fórmula anterior, se reemplazan los 28 g del ácido tartárico por 26 g de ácido diglicólico. En este caso, el residuo pesa 110 g. El diglicolato de di(octadecilamonio) así obtenido funde a 87-91°C.

Se prepara también maleato de di(octadecilamonio) de una manera análoga. Para este fin, en la fórmula dada se reemplazan los 28 g de ácido tartárico por 26 g de ácido maléico. El residuo pesa 103,5 g. El maleato de di(octadecilamonio) funde a 99-102°C.

A porciones de 1000 ml de una solución de 200 g de metil celulosa, Tylose MH 20 K (de la Kalle A.G., Wiesbaden-Biebrich, Alemania) en 10.000 ml de agua, se añaden, sucesivamente:

- a) 100 g de tartrato de di(octadecilamonio) y 15 g de ácido oxálico;
- b) 100 g de diglicolato de di(octadecilamonio) y 15 g de ácido diglicólico;
- c) 100 g de maleato de di(octadecilamonio) y 10 g de ácido maléico.

310378



Las tres dispersiones se muelen durante 29 horas en un molino de bolas.

5 Con cada una de las disposiciones se recubre, seguidamente, sobre una cara, una hoja de papel base de color blanco, de 80 g/m<sup>2</sup>, para el proceso diazotípico, con una capa que tiene un peso de 6 a 7 g/m<sup>2</sup> después de secar.

10 Las caras de las tres hojas así tratadas, se sensibilizan con una solución de 20 g de sulfato de 4-morfolino-2,5-dietoxibenceno diazonio, 40 g de la sal sódica del ácido 2,3-dihidroxi-naftaleno-6-sulfónico, 0,4 g de ácido oxálico, 3 g de sulfato de alcohol laurílico, técnico, Duponol ME (de la E.I. du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Del, Estados Unidos) en 1000 ml de agua, y se seca.

15 Las hojas de papel diazotípico se exponen a la imagen y se revelan como se ha descrito en el Ejemplo II.

Las copias muestran una imagen de color azul-violeta sobre un fondo blanco.

#### Ejemplo VIII

20

Se disuelven 141,5 g de N-octadecil-N-metilamina en 1500 ml de etanol (96%) y la solución se calienta hasta 50°C. Mientras se agita se añade, gradualmente, a la solución, una cantidad tal de una solución de 25 g de ácido oxálico en 500 ml de etanol (96%), que la mezcla de 25 reacción tenga una reacción neutra al tornasol.

30 La mezcla de reacción se enfria hasta 0°C y el precipitado así formado se escurre a vacío. El residuo se lava con etanol y se seca. El residuo seco pesa 105 g. El oxalato de di(N)metil-N-octadecilamonio) así preparado fun



de a 145°C.

Se disuelven 240 g de N,N-dimetil-N-Octadecilamina en 1500 ml de etanol (96%).

Mientras se agita, se añade, gradualmente, a esta  
5 solución, una solución de 50,4 g de ácido oxálico en 500 ml de etanol (96%).

La mezcla de reacción se diluye con éter hasta 8000 ml. Se forma así, un precipitado blanco. El precipitado se escurre a vacío y el residuo se lava con éter y se seca. El  
10 residuo seco pesa 102 g.

El oxalato de di(N,N-dimetil-N-octadecilamonio) así preparado, funde a 203-204°C, con descomposición.

Se preparan las siguientes dispersiones:

- a) 100 g de oxalato de di(N-octadecil-N-metilamonio), 20 g  
15 de metil celulosa, Tylose MH 20 K, 15 g de ácido oxálico, 1000 ml de agua.
- b) 100 g del oxalato preparado de acuerdo con la fórmula del Ejemplo V, 20 g de metil celulosa, Tylose MH 20 K, 15 g de ácido oxálico, 1000 ml de agua.
- 20 c) 100 g de oxalato de di(N,N-dimetil-N-octadecilamonio), 20 g de metil celulosa, Tylose MH 20 K, 15 g de ácido oxálico, 1000 ml de agua.

Las tres dispersiones se muelen durante 20 horas en un molino de bolas.

25 Con cada una de las dispersiones, se recubre seguidamente, con una capa, una hoja de tela opaca para el proceso diazotípico, de tal manera que la capa seca tenga un peso de unos 6 g/m<sup>2</sup>.

La capa de cada hoja se sensibiliza con una solución de 10 g de sal doble de cloruro de zinc y cloruro de  
30

310378



4-N-metil-N-bencilamino-2-cloro-5-metoxibenceno diazonio, 20 g de sal sódica del ácido 2,7-dihidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico, 0,4 g de ácido oxálico, en 1000 ml de agua, y se seca.

5 Las tres hojas de tela diazotípica se exponen a la imagen y se revelan como se ha descrito en el Ejemplo II.

Las copias muestran una imagen violeta sobre un fondo blanco.

10

#### Ejemplo IX

A la dispersión b) del Ejemplo VIII, se añaden 20 g de la sal sódica del ácido 2,3-dihidroxi-naftaleno-6-sulfónico.

15

La dispersión se muele a continuación, y se forma con ella una capa que tiene un peso en seco de aproximadamente 8-9 g/m<sup>2</sup>, sobre un papel base de color blanco, de 80 g/m<sup>2</sup> para el proceso diazotípico.

20

Esta capa se sensibiliza con una solución que contiene 10 g de sulfato de 4-fenilaminobenceno diazonio en 1000 ml de agua, y que ha sido llevada hasta pH 3 con ácido oxálico. Después de la sensibilización se seca la capa.

25

Una hoja del papel diazotípico así obtenido, se expone a la imagen y se revela como se ha descrito en el Ejemplo II.

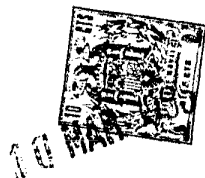
La copia muestra una imagen azul sobre un fondo blanco.

#### Ejemplo X

30

Se disuelven 30 g de ácido tartárico en 1500 ml

310378



de etanol (96%).

A esta solución se añaden 54 g de octadecilamina, después de lo cual se calienta el líquido hasta su punto de ebullición.

5 Una solución caliente de 102 g de di(octadecil)amina en 1500 ml de etanol (96%) se añade gradualmente a este líquido.

La mezcla se mantiene subsiguientemente durante algún tiempo a 75°C, después de lo cual se enfría hasta 10°C. El precipitado así formado se escurre a vacío y se seca. El producto obtenido es un polvo cristalino blanco que funde a 92-99°C.

15 Se prepara una dispersión que contiene 100 g del tartrato preparado como se ha descrito arriba, 25 g de metil celulosa, Tylose MH 20 K, 7 ml de ácido fosfórico (89% en peso) y 1000 ml de agua, y esta dispersión se muele durante 20 horas en un molino de bolas.

20 Con la dispersión molida se forma una capa que tiene un peso en seco de 10-11 g/m<sup>2</sup>, sobre un papel base de color blanco, de 80 g/m<sup>2</sup>, para el proceso diazotípico.

25 Esta capa se sensibiliza con una solución de 20 g de sulfato de 4-morfolino-2,5-dietoxibenceno diazonio, 40 g de la sal sódica del ácido 2,3-dihidroxi-naftaleno-6-sulfónico, 0,5 g de ácido oxálico y 3 g de sulfato de alcohol laurílico, técnico, Duponol ME, en 1000 ml de agua, y se seca

Una hoja de papel diazotípico se expone a la imagen y se revela como se ha descrito en el Ejemplo II.

30 La copia muestra una imagen azul sobre un fondo blanco

310378



La presente solicitud que corresponde a la presen  
tada en Holanda, con fecha 10 de Marzo de 1964, bajo el nº  
64.02452, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vi-  
gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

10 Los puntos de invención propia y nueva que se pre  
sentan para que sean objeto de la presente solicitud de Pa-  
tente de Invencion en España, por VEINTE años, son los si -  
guientes:

15 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de ma-  
teriales diazotípicos revelables por calor, que contienen  
un diazocompuesto, un componente de azo-copulación, un com-  
puesto de reacción ácida, y un agente revelador que, por ca  
lentamiento, es capaz de neutralizar un ácido, caracteriza-  
das porque los diversos componentes están distribuídos sobre  
20 dos capas, como máximo, y porque el agente revelador es una  
sal insoluble en agua de un ácido polibásico que tiene una  
primera constante de disociación entre  $7 \times 10^{-2}$  y  $1 \times 10^{-4}$   
y una amina alifática de la fórmula general:



en la cual  $R_1$  es un radical de hidrocarburo alifático con  
8 átomos de carbono por lo menos, y  $R_2$  y  $R_3$  representan un  
átomo de hidrógeno o un radical de hidrocarburo alifático,  
mientras que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  contienen juntos 16 átomos de car-  
30 bono por lo menos, conteniendo la sal lo menos dos cationes



formados a partir de una amina de acuerdo con la fórmula anterior.

2.- Mejoras de acuerdo con el punto 1, caracterizadas porque el agente revelador es una sal de ácido oxálico.

3.- Mejoras de acuerdo con el punto 2, caracterizadas porque el agente revelador es oxalato de di(octadecilamonio).

4.- Mejoras de acuerdo con los puntos 1 a 3, caracterizadas porque dichos materiales contienen, ácido oxálico como compuesto de reacción ácida.

5.- Mejoras de acuerdo con los puntos 1 a 4, caracterizadas porque dichos materiales contienen, además, un aglutinante orgánico hidrófilo, soluble en agua.

6.- Mejoras de acuerdo con los puntos 1, 2, 4 y 5, caracterizadas porque del 30 al 60% de los cationes presentes en el agente revelador, son iones de di(octadecilamonio).

7.- Mejoras introducidas en la fabricación de materiales diazotípicos revelables por calor.

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

La presente Memoria consta de veintiseis hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 MAR 1965

Alberto de Elzaburu  
Por Poder