

313442



Nº 313.442

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un 2

PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

RESIDENCIA: Wiesbaden-Biebrich, Alemania,

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN
MATERIAL DE DIAZOTIPIA DE DOS COMPO
NENTES".

Prioridad: Patente n.º del



313442

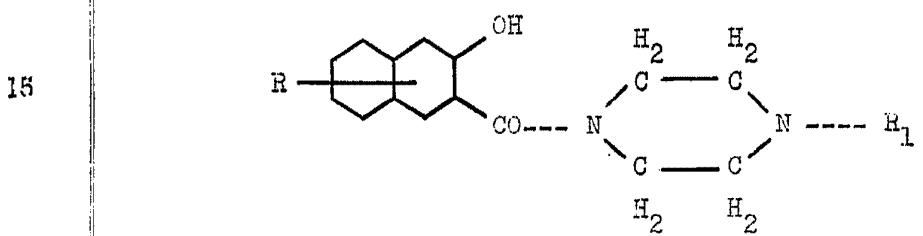
1 En la diazotipia ha alcanzado cierta significación
práctica el empleo de las amidas del ácido 2,3-oxinaftoico
en calidad de componente azoico, en combinación con compues-
tos p-aminobencenodiazoicos, particularmente en la elabora-
5 ción de capas diazográficas sobre portadores transparentes
o papeles con superficie barnizada. Debido a su mejor solu-
bilidad, se prefieren las amidas del ácido 2,3-oxinaftoico
y aminas alifáticas, sobre todo las que contienen al menos
un grupo solubilizante, por ejemplo, un grupo de hidroxial-
10 quilo o un grupo alquilo básicamente sustituido, capaz de
formar sales.

Hasta ahora se han venido utilizando para la diazo-
tipia únicamente amidas del ácido 2,3-oxinaftoico con ami-
nas alifáticas primarias, es decir, amidas con un átomo de
15 hidrógeno libre en el nitrógeno de carbonamida. Estas ami-
das proporcionan copias de colores especialmente intensos,
con líneas de color azul oscuro. Su inconveniente estriba,
en cambio, en que tales componentes azoicos, en presencia
de algún álcali, tal como, por ejemplo, el gas de amoniaco
20 que se acostumbra usar para el revelado de papeles de dia-
zotipia de dos componentes, provocan la coloración amarillen-
ta del papel portador de la capa, presumiblemente como con-
secuencia de la formación de sales que tiene lugar en el -
átomo de hidrógeno libre del nitrógeno de carbonamida. Se
25 obtienen, por consiguiente, copias diazotípicas con un fon-
do fuertemente coloreado de amarillo que, incluso después
de un estacionamiento prolongado, no llegan a adquirir la
blancura deseada en la práctica. Por este motivo no se han
utilizado las amidas del ácido 2,3-oxinaftoico nada más que
30 como componentes azoicos para capas de diazotipia fotogen-



1 sibles sobre un portador hidrófobo, en el que, tanto el lí-
quido sensibilizador, como también el gas de amoníaco, tan-
sólo penetran superficialmente en el portador de la capa.

5 El objeto del presente invento lo constituye un mate-
rial de diazotipia de dos componentes, de alta calidad y -
gran capacidad para el estacionamiento, cuyas propiedades
sobresalientes están basadas en la presencia en la capa fo-
tosensible de determinadas amidas del ácido 2,3-oxinaftoico
10 en calidad de componentes azoicos. El material diazotípico
de dos componentes conforme al presente invento, se carac-
teriza por el hecho de que la capa fotosensible contiene,
como componente azoico, por lo menos un ácido 2,3-oxinaf-
toico amidado, correspondiente a la fórmula general:



20 en la que R representa hidrógeno, halógeno, alquilo o alco-
xi, y R₁ hidrógeno, alquilo, aralquilo u oxialquilo, y que,
en calidad de compuesto diazoico, contiene al menos un com-
puesto diazoico del tipo de la p-fenilendiamina diazotada,
en los que el nitrógeno en posición para al grupo diazoico,
es secundario o terciario.

25 Los componentes azoicos conforme al presente invento
de la fórmula general más arriba citada, se obtienen median-
te amidificación del ácido 2,3-oxinaftoico, o bien del co-
rrespondiente producto de sustitución, con una piperazina
sustituida unilateralmente en un átomo de nitrógeno por al-
quilo, oxialquilo, aralquilo o un grupo disociable con ayu-
30



313442

1 da de medios saponificantes, con lo que el átomo libre de
hidrógeno existente en el átomo no sustituido de la piper-
azina, entra en reacción con el grupo carboxílico del ácido
oxinaftoico. Las piperazidas del ácido 2,3-oxinaftoico ob-
5 tenidas, son muy hidrosolubles bajo la forma de sus sales,
y, al ser utilizadas como componentes azoicos en las capas
diazotípicas de dos componentes, proporcionan, en la presen-
cia de compuestos p-aminobenzenodiazoicos, copias diazotípi-
cas en tonalidades cromáticas desde un azul intenso hasta -
10 un azul-negro, con un fondo blanco puro.

La presencia de sustituyentes en el núcleo de naf-
talina de las piperazidas del ácido 2,3-oxinaftoico, confor-
me a la citada fórmula general, ejerce una influencia favora-
ble. Así, por ejemplo, un grupo metoxi provoca un desplaza-
15 miento de la tonalidad cromática hacia el azul. Los átomos
de halógeno provocan una resistencia absoluta frente al agua
de los colorantes, incluso con los compuestos diazoicos cu-
yos colorantes poseen una fuerte tendencia a sangrar.

Mediante el presente invento se ensancha y mejora -
20 sustancialmente la posibilidad de aplicación de amidas de
los ácidos 2,3-oxinaftoicos, que en general proporcionan -
colorantes azoicos con una particular fuerza cromática. Las
piperazidas del ácido 2,3-oxinaftoico conforme al presente
invento, pertenecen a los componentes azoicos de acoplamiento
25 to menos rápido y, por lo tanto, pueden ser empleadas con -
compuestos diazoicos de alta energía de acoplamiento, en ca-
pas de dos componentes. Muchos de estos compuestos diazoicos
proporcionan colorantes particularmente resistentes a la luz
y, por consiguiente, copias diazotípicas de alta calidad.

30 Si las piperazidas del ácido 2,3-oxinaftoico confor-

313442



1 me al invento son utilizadas en capas de dos componentes,
junto con compuestos p-aminobencenodiazóicos que en el nú-
cleo bencénico poseen dos grupos alcoxi en posición para y
que, debido a su elevada fotosensibilidad, han despertado
5 recientemente mucho interés, entonces el material fotosen-
sible es muy resistente al estacionamiento y proporciona co-
pias diazotípicas con líneas de un azul intenso. Utilizando
al mismo tiempo un componente de acoplamiento amarillo en
la capa, se pueden ajustar las tonalidades azuladas hacia
10 el negro.

Es de resaltar la buena resistencia al agua de las
copias diazotípicas obtenidas con el material de diazotipia
de dos componentes conforme al invento. En cuanto a solidez
frente al agua, sobrepasan a las producidas con los papeles
15 de diazotipia hasta ahora conocidos, que contienen compues-
tos diazóicos muy fotosensibles y que proporcionan tonali-
dades de color azules o negras.

De acuerdo con el presente invento, las piperazidas
del ácido 2,3-oxinaftoico a utilizar como componentes azo-
20 cos para el material diazotípico de dos componentes, se ob-
tienen, por ejemplo, transformando el ácido 2,3-oxinaftoico
o su correspondiente sustituto portador del sustituyente -
respectivo, en el cloruro ácido, y haciendo reaccionar éste
con monoalquilpiperazina en presencia de un disolvente indi-
25 ferente. La obtención del cloruro ácido ha sido descrita en
la memoria de la patente estadounidense nº 2.899.458. No -
es preciso aislar el cloruro ácido, obteniéndose las piper-
azidas con buen rendimiento por el procedimiento de una sola
etapa, agregando posteriormente la base de piperazina a la
30 solución de la reacción obtenida después de la transforma-



313442

1 ción en cloruro del ácido 2,3-oxinaftoico. Los compuestos -
 pueden obtenerse asimismo mediante reacción del éster del
 ácido 2,3-oxinaftoico y de sus derivados con las bases de
 piperazina, pero este método de elaboración resulta menos -
 5 apropiado, debido a su menor rendimiento.

EJEMPLO 1º

A una solución compuesta por:

3 g. de ácido cítrico

8 g. de tiourea

10 2 g. de triglicol

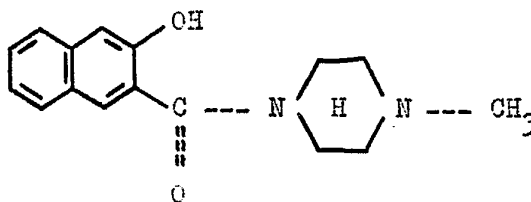
1 g. de ácido bórico

2 c.c. de alcohol isopropílico

80 c.c. de agua.

se agregan 2 g de N-metilpiperazida del ácido 2-oxi-3-nafto-
 15 toico y 2 g. de cloruro de 1-dietilamino-3-etoxibenceno-4-
 diazonio (sal doble de cloro y zinc). Se añade agua, hasta
 que el volumen del líquido es de 100 c.c. Este líquido sen
 sibilizante se filtra y se emplea para la obtención de una -
 capa fotosensible sobre papel bruto para copias diazográfi
 20 cas. Después de la exposición de la capa fotosensible bajo
 un original transparente de copiado, se procede a su reve-
 lado con gas de amoníaco, obteniéndose así copias positivas
 de un color azul intenso, a partir del original utilizado.

La N-metilpiperazida del ácido 2-oxi-3-naftoico
 25 de la fórmula:



30 se obtiene de la manera siguiente:

313442



1 37,6 g. = 0,2 moles de ácido 2-oxi-3-naftoico, se sus-
penden en 75 c.c. de cloruro de metileno. Esta suspensión -
se mezcla con una o dos gotas de piridina, se le agregan,
agitando, 23,8 = 0,2 moles de cloruro de tionilo, y la mez-
5 cla se hierve a reflujo. Al cabo de aproximadamente una ho-
ra, se ha formado una solución clara a la que, a gotas, se
agregan 20 g. = 0,2 moles de N-metilpiperazina. Se sigue -
agitando la solución todavía durante breve tiempo, se aña-
den entonces aproximadamente 100 c.c. de agua, se ajusta -
10 con ácido clorhídrico a un valor pH de aproximadamente 3 a
4, y ^{se} separa el cloruro de metileno en un embudo separador.
La fase acuosa se mezcla con 45 c.c. de sosa cáustica al -
40%, se enfría agregando trozos de hielo, se filtra sobre
carbón activo y se ajusta a un valor pH de 7 a 7,5, añadién-
15 dose aproximadamente 100 cm³, por gotas, de un ácido acéti-
co al 50%. La N-metilpiperazida del ácido 2-oxi-3-naftoico
precipita en forma de producto casi blanco, siendo extraída
por absorción, lavada con agua y secada a 50° a 60°C. Des-
pués de recristalizada desde una mezcla de metanol y agua,
20 funde la composición a 221°C. El rendimiento es de 45 g. =
84% del teórico.

En el líquido sensibilizante más arriba indicado pue-
den utilizarse, en lugar de cloruro de 1-dietilamino-3-eto-
xibenceno-4-diazonio en forma de la sal doble del cloruro
25 y zinc y con el mismo buen resultado, los compuestos diazoi-
cos siguientes, asimismo en su forma de sal doble de cloru-
ro y zinc:

30 Cloruro de 1-benzoilamino-2,5-dietoxibenceno-4-
diazonio (color de la copia: violeta azulado).
Cloruro de 1-dimetilamino-2,5-dietoxibenceno-4-



- 1 diazonio (color de la copia: azul luminoso).
Cloruro de 1-morfolino-2,5-dimetoxibenceno-4-
diazonio (color de la copia: azul intenso).
Cloruro de 1-fenilaminobenceno-4-diazonio
5 (color de la copia: negro violeta).

EJEMPLO 2º

El líquido sensibilizante se prepara como en el ejemplo
1º, empleando 2,0 g. de N-etilpiperazida del ácido 2-oxi-3-
naftoico en calidad de componente azoico, y 2,0 g. de clo-
10 ruro de 1-benzoilamino-2,5-dietoxibenceno-4-diazonio (sal
doble de cloro y zinc), como compuesto diazoico. De un pa-
pel revestido con esta solución, se obtienen copias diazo-
típicas de líneas violeta azuladas, cuya tonalidad cromáti-
ca coincide sustancialmente con la que se obtiene con el -
15 mismo compuesto diazoico y la N-metilpiperazida del ácido
2-oxi-3-naftoico (ejemplo 1º).

La N-metilpiperazida del ácido 2-oxi-3-naftoico se ob-
tiene por reacción de la N-etilpiperazina con cloruro de -
ácido 2-oxi-3-naftoico, de manera análoga al "modus operan-
20 dis" del ejemplo 1º. El compuesto es un producto cristali-
no blanco, de punto de fusión 177°C.

EJEMPLO 3º

En el líquido sensibilizante indicado en el ejemplo 1º
se reemplazan el componente azoico y el compuesto diazoico
25 por 2,5 g. de N-metilpiperazida del ácido 6-bromo-2-oxi-3-
naftoico y 2,0 g. de cloruro de 1-fenilamino-benceno-4-dia-
zoico. El líquido sensibilizante se aplica sobre papel bru-
to para copias diazográficas, y se deja secar. Una vez ex-
puesta la capa fotosensible y revelada a continuación con -
30 gas de amoníaco, se obtienen copias de diazotipia con línea



313442

1 negro violeta similares a las que se obtienen con el mismo compuesto diazoico y N-metilpiperazida del ácido 2-oxi-3-naftoico (ejemplo 1º). El colorante es absolutamente resistente al agua.

5 La N-metilpiperazida del ácido 6-bromo-2-oxi-3-naftoico, producto cristalino blanco, se obtiene de manera análoga a la descrita en el ejemplo 1º, mediante la reacción de N-metil-piperazina con cloruro del ácido 6-bromo-2-oxi-3-naftoico, funde a 242ºC.

10 EJEMPLO 4º

En el líquido sensibilizante descrito en el ejemplo 1º se disuelven 2,2 g. de N-metilpiperazida del ácido 6-metoxi-2-oxi-3-naftoico en calidad de componente azoico, y 2,0 g de cloruro de l-benzoilamino-2,5-dietoxibenceno-4-diazonio -- (sal doble de cloro y zinc), como composición diazoica, en lugar del componente azoico y de la composición diazoica indicada en el ejemplo 1º. A partir del papel revestido con este líquido sensibilizante, se obtienen copias diazotípicas de líneas de azul intenso, debido a que el grupo -OCH₃- presente en posición 6 en la N-metilpiperazida del ácido 2-oxi-3-naftoico, produce un desplazamiento de la tonalidad cromática hacia el azul neutro.

20 La N-metilpiperazida del ácido 6-metoxi-2-oxi-3-naftoico, se obtiene de manera análoga a la indicada en el ejemplo 1º, mediante la reacción de la N-metilpiperazina con cloruro del ácido 6-metoxi-2-oxi-3-naftoico; funde a 225ºC.

25 EJEMPLO 5º

30 2,1 g. de N-oxetilpiperazida del ácido 2-oxi-3-naftoico, 0,3 g. del componente azoico bis-aceto-acetil-etilen-

313442 14



1 diamina, de acoplamiento amarillo, y 2,0 g. de cloruro de
l-morfolino-2,5-dietoxibenceno-4-diazonio (sal doble de cloro y zinc), se disuelven en el líquido sensibilizante des-
crito en el ejemplo 1º, en lugar de las cantidades allí in-
dicadas de componente azoico y composición diazoica. El lí-
quido sensibilizante se aplica, como de costumbre, sobre pa-
pel bruto para copias diazográficas, y se deja secar. Des-
pués de expuesto el papel de diazotipia bajo un original -
de copiado, y una vez revelado con gas de amoníaco, se ob-
tiene una copia diazotípica con líneas de negro profundo.

5
10 La N-oxetilpiperazida del ácido 2-oxi-3-naftoico, se obtiene de manera análoga a la indicada en el ejemplo 1º mediante reacción de N-oxetilpiperazina y cloruro del ácido 2-oxi-3-naftoico; funde a 184°C.

15 EJEMPLO 6º

En el líquido sensibilizante descrito en el ejemplo 1º, se disuelven 2,0 g. de piperazida del ácido 2-oxi-3-naftoico y 2,0 g. de cloruro de l-dietilamino-3-etoxibenceno-4-diazonio (sal doble de cloro y zinc), en lugar del com-
ponente azoico y composición diazoica mencionados en el -
ejemplo 1º. Del papel revestido con este líquido sensibili-
zante se obtiene, mediante exposición bajo un original de
copiado y revelado, una copia diazotípica con líneas de ne-
gro azulado. En comparación con la tonalidad cromática in-
dicada en el ejemplo 1º, y empleando la misma composición
diazoica, se desplaza hacia el azul neutro la tonalidad -
cromática producida con el componente azoico aquí utilizado.

25
30 La piperazida del ácido 2-oxi-3-naftoico, se obtuvo de la manera siguiente:

A una suspensión de 37,6 g. = 0,2 moles de ácido



1 2-oxi-3-naftoico en 75 c.c. de cloruro de metileno, se a-
gan una a dos gotas de piridina, y seguidamente, 23,8 g.
2 moles de cloruro de tionilo, hirviéndose la mezcla a re-
flujo durante aproximadamente 1 hora, mientras se agita al
5 mismo tiempo. Se produce una solución clara, a la que se -
agregan, a gotas, 64 g. = 0,4 moles de éster etílico del -
ácido piperazin-N-carboxílico.

El éster etílico del ácido piperazin-N-carboxílico
se obtiene conforme a las indicaciones dadas en el "Journal
10 of the Chemical Society" Londres (1929), página 42. La mez-
cla de la reacción se agita con sosa cáustica al 5%, se se-
para el cloruro de metileno, y la fase acuosa se filtra -
sobre carbón activo y se acidula con ácido clorhídrico. El
éster etílico del ácido 2-oxi-3-nafto-piperazida-N-carboxí-
15 lico precipitado, se extrae mediante absorción, se lava con
agua y se recristaliza desde una mezcla de metanol y agua.
Se obtienen 46,5 g. de N-carbetoxipiperazida del ácido 2-
oxi-3-naftoico, con un punto de fusión de 179°C. 10 g. de
este producto se disuelven en 60 c.c. de sosa cáustica al
20 10%, calentándose la solución a 90°C. durante aproximadamen-
te 2 horas. Una vez enfriada la solución, se acidula con á-
cido clorhídrico, se filtra sobre carbón activado, y con -
ayuda de una solución de sosa al 10%, se amortigua a un va-
lor pH de 7,5 a 8. Precipita piperazida del ácido 2-oxi-3-
25 naftoico, que se extrae en estado helado mediante absorción
y se recristaliza desde agua. Posee un punto de fusión de
217°C

EJEMPLO 79

A una solución compuesta por:
30 3 g. de ácido cítrico

313442



1 8 g. de tiourea
 2 g. de triglicol
 1 g. de ácido bórico
 500 c.c. de alcohol isopropílico

5 30 c.c. de agua,

 se agregan 2,2 g. de N-bencilpiperazida de ácido 2-oxi-3-naftoico y 2,0 g. de cloruro de l-morfolino-2,5-dimetoxi-benceno-4-diazonio (sal doble de cloro y zinc). Se añade agua hasta conseguir que la solución tenga un volumen de

10 100 c.c. Con esta solución se reveste un papel bruto para copias diazográficas previamente barnizado con acetato de celulosa. Después de expuesto bajo un original de copiado el material diazotípico, ya seco, y de revelado con gas de

15 amoníaco, se obtienen copias de diazotipia muy ricas en contraste, con líneas azules intensas. En su tonalidad cromática, no revelan ninguna diferencia sustancial con las copias diazotípicas indicadas en el ejemplo 1º, obtenidas con material diazotípico que contenga la misma composición

20 diazoica y N-metilpiperazida de ácido 2-oxi-3-naftoico. El colorante de color azul intenso, al igual que los colorantes obtenidos con otros compuestos diazoicos, es absolutamente resistente al agua.

 Para la obtención de la N-benzilpiperazida del ácido 2-oxi-3-naftoico, se procede de la manera siguiente:

25 Una suspensión de 37,6 g. = 0,2 moles de ácido 2-oxi-3-naftoico en 75 c.c. de cloruro de metileno, se mezcla primeramente con una a dos gotas de piridina y, seguidamente, con 23,8 g. = 0,2 moles de cloruro de tionilo. La mezcla se hierve durante aproximadamente 1 hora, agitando al mismo

30 tiempo, y a la solución, ahora ya clara, se le agregan 35,2 g.

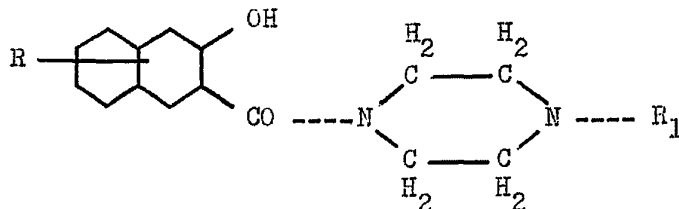


1 = 0,2 moles de N-benzilpiperazina, a gotas. Una vez enfria-
 da la mezcla de la reacción, se extrae el precipitado median
 te absorción, se lava con un poco de cloruro de metileno y
 se disuelve en dimetilformamida caliente. Después de filtra
 5 da la solución sobre carbón activado, se agrega agua al fil
 trado, extrayéndose el precipitado obtenido mediante absor
 ción, para proceder seguidamente a su lavado con agua y a su
 secado. Se obtienen 34 g. de un producto cristalino blanco -
 que, una vez vuelto a recrystalizar desde dioxano, funde a
 10 212°C.

En resumen, la Patente de Introducción que se solici-
 ta recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un material de -
 15 diazotipia de dos componentes, en el cual una base se recubre de
 una solución copladora de diazotipia que como componente azoi
 co contiene amidas del ácido 2-oxi-3-naftoico, y seca la ca-
 pa amidada caracterizado porque se recubre la base de una so
 lución que comprende al menos un ácido 2-oxi-3-naftoico ami
 20 dado conforme a la fórmula general:



25 en la que R representa hidrógeno, halógeno, alquilo o alcoxi,
 siendo R₁ hidrógeno, alquilo, aralquilo u oxialquilo, y que
 como componente diazoico, contiene al menos un compuesto --
 diazoico del tipo de la p-fenilendiamina diazotada, en el que
 el nitrógeno de posición para al grupo diazo es secundario ó
 30 terciario.

313442



1 2. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita:
"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN MATERIAL DE DIAZOTIPIA
DE DOS COMPONENTES".

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente memoria descriptiva de consta de catorce páginas meca-
nografiadas.

Madrid, 26 de mayo 1.965

ALFONSO UNGRIA
p.p.

10

15

20

25

30