

814647

25 JUN 1965

P-29.213

B.O. 3972 HvW



25

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

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

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE MATERIALES PERFECCIONADOS, DE UN SOLO COMPONENTE, PARA DIAZOTIPIA"

-----

La Patente holandesa principal nº 98.612 se refiere a un material para diazotipia que contiene un compuesto p-aminobencenodiazó derivado de una amina aromática terciaria que solo tiene un radical arilo unido directamente al átomo de nitrógeno terciario, el cual radical lleva en posición para el grupo diazo y en una de las posiciones orto un grupo fenoxi, que puede estar sustituido o no, al tiempo que dicho radical puede llevar otro sustituyente en la posición para respecto al grupo fenoxi.

10

Este material para diazotipia es muy sensible



a la luz, y muy adecuado para la observación visual del punto final de la exposición cuando la obtención de copias tiene lugar a la luz de lámparas de vapor de mercurio, actínicamente fluorescentes. Los colorantes azoicos que se forman sobre las copias durante el revelado son muy resistentes a la disminución del pH. Además, las copias sobre este material presentan el mismo todo de colorante azoico en prácticamente todas las partes de la imagen en la que esté presente el colorante azoico, tanto en las partes más expuestas como en las menos expuestas, así como en las no expuestas.

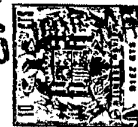
El material para diazotipia según la patente principal es, preferiblemente, un material de un solo componente para diazotipia. El material de un solo componente para diazotipia se revela con un líquido que contiene un componente de copulación azoica. Generalmente, el principal componente de copulación azoica que se usa en estos líquidos es la floroglucina. Los líquidos reveladores que contienen floroglucina se deben dividir en líquidos reveladores débilmente alcalinos y débilmente ácidos. Se prefieren los líquidos débilmente ácidos, debido a su muy superior calidad de mantenimiento. Su pH está comprendido entre 5 y 7, y generalmente contienen una cantidad bastante grande de sal tampón.

Puesto que la reacción de copulación entre un compuesto diazo y un componente de copulación azoica transcurre de forma considerablemente más lenta en medio ácido que en medio alcalino, los materiales para diazotipia que se revelen con un revelador de floroglucina, débilmente ácida y con tampón, deben contener un compuesto diazo que



tenga una actividad de copulación mucho mayor que los materiales para diazotipia que se revelen con un líquido alcalino, al menos en el caso de que se desee mantener el corto período de tiempo de revelado o la gran velocidad de revelado que se aplican normalmente en el revelado con reveladores débilmente alcalinos.

El material para diazotipia según la patente principal, que se ha sensibilizado con un compuesto diazo que lleva un grupo bencilo y un grupo alcohilo en el grupo amino en posición para, es adecuado para el revelado con reveladores de floroglucina débilmente ácidos y con tampón, debido a la elevada actividad de copulación del compuesto diazo. Sin embargo, este material no es particularmente atractivo, puesto que se experimentan dificultades en su fabricación, como consecuencia de que el líquido de sensibilización penetra demasiado profundamente en el material soporte. En relación con esto, se hace referencia a la Memoria descriptiva de la patente holandesa número 104.269 (que es una patente de adición a la patente principal n<sup>o</sup> 98.612 anteriormente mencionada), la cual describe un método para fabricar un material según la patente principal, el cual es adecuado para el revelado con reveladores ácidos de floroglucina, pero usando compuestos diazo según la fórmula de la fig. 1, en la que X es un anión e Y es un átomo de halógeno, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son grupos metilo o etilo, y Ar es un radical fenilo sustituido con uno o más átomos de halógeno; mejor dicho, estos compuestos diazo tienen una actividad de copulación que es demasiado lenta para el revelado con reveladores débilmente ácidos y con tampón, pero en este caso no se presenta la desventaja anteriormente mencionada,



es decir, que el líquido de sensibilización penetre a demasiada profundidad, con todas sus consecuencias.

Según la patente holandesa de adición número 104.269, el material para diazotipia se sensibiliza con una mezcla de un compuesto diazo según la anterior fórmula, y un éter dialcohílico de diazo hidroquinona de elevada actividad de copulación, el cual lleva un radical fenilo o feniltio, sustituido o no, en posición para respecto al grupo diazo.

Aunque este material parece tener una velocidad de revelado aceptable, en realidad el revelado transcurre demasiado lentamente. De hecho, pasa un tiempo más bien largo antes de que la imagen de colorante azoico haya alcanzado la densidad deseada.

Al revelar con los reveladores usuales de floroglucina débilmente ácidos, el material para diazotipia sensibilizado con un compuesto diazo según la anterior fórmula produce copias que muestran colorantes azoicos que parecen ser negros en las áreas en que se ha formado una cantidad grande de colorante azoico. En las áreas en las que hay presente una cantidad menor de colorante azoico se manifiesta por sí mismo un tono pardo que da un aspecto más bien poco atractivo, especialmente al fondo nebulosos de las copias.

Como es sabido, se deben distinguir muchos tonos de negro. Así, el término "negro" se usa para muchos tonos muy oscuros que parecen ser "más o menos" negros. Esto sucede especialmente en el procedimiento de la diazotipia. Los tonos que en realidad son azules muy oscuros o pardos muy oscuros se llaman a menudo negros.

Así, tampoco son completamente negros los colorantes azoicos que se obtienen cuando las copias hechas



sobre material para diazotipia, sensibilizado con un compuesto diazo según la anterior fórmula, se revelan con un revelador de floroglucina débilmente ácido y con tampón.

5 La Memoria descriptiva de la patente U.S. número 2.655.448 describe un material para diazotipia que contiene un compuesto diazo que tiene la fórmula general de la fig. 2, donde X es un anión, y R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan radicales alcohilo tales como metilo, etilo, propilo y butilo. El material para diazotipia que se ha sensibilizado con estos compuestos diazo produce colorantes azoicos de buena solidez  
10 al agua y que no son sensibles a los cambios de pH, pero que, medidos por los patrones modernos, tienen una sensibilidad a la luz más bien baja, al tiempo que no son adecuados para revelado con reveladores de floroglucina débilmente ácidos y con tampón.

15 La Memoria descriptiva de la patente U.S. número 2.528.460 describe un material para diazotipia que contiene un compuesto diazo de la fórmula general de la fig. 3, donde n es un número entero, y R representa hidrógeno, un radical alifático, aromático o heterocíclico, o un radical acilo tal como acetilo, benzoilo y furoilo; el núcleo bencénico puede llevar sustituyentes tales como halógeno, alcohilo que tengan hasta 3 átomos de carbono, alcoxi, hidroxialcohilo, carboxi, carboxialcohilo, y ácido sulfónico. Los compuestos diazo que se describen particularmente en esta Memoria descriptiva de la patente U.S. son muy estables y adecuados para  
20 su aplicación en materiales para diazotipia, de un solo componente y de dos componentes. Sin embargo, tienen una sensibilidad a la luz relativamente baja, y se copulan con demasiada lentitud para su aplicación en un material para diazotipia que se haya de revelar con líquidos débilmente ácidos y  
25  
30



con tampón.

El Boletín Vandergrinten nº 64, págs. 1 a 7, describe la sensibilización de compuestos diazo de material para diazotipia que tienen la fórmula general de la fig. 4, donde  $R_1$  y  $R_2$  son grupos alcohilo idénticos o diferentes,  $R_3$  es un grupo alcohilo o un radical  $-(CH_2)_n-O-Ac$ ,  $n$  representa el número 2 ó 3, y Ac representa un radical acilo tal como acetilo, cloroacetilo, propionilo, butirilo, valerilo, fenacetilo, benzoílo, furoílo, etoxicarbonilo, butoxi carbonilo, benciloxicarbonilo y fenoxicarbonilo. Estos compuestos diazo tienen una sensibilidad a la luz mucho mayor que los compuestos diazo mencionados en las Memorias descriptivas de las patentes U.S. antes mencionadas. Sin embargo, no son adecuados para su aplicación en un material para diazotipia que se revele con un revelador de floro-glucina débilmente ácido y con tampón. Su actividad de copulación es demasiado baja para este fin.

La presente invención se refiere a un material para diazotipia perfeccionado, de un solo componente, según la Patente principal holandesa nº 98.612, el cual material contiene un compuesto de diazobenceno, que lleva un grupo amino terciario en posición para respecto al grupo diazo; un grupo fenoxi, sustituido o no, en posición orto respecto al grupo amino; y un átomo de halógeno en posición para respecto al grupo fenoxi, al tiempo que el grupo amino en posición para respecto al grupo diazo lleva dos grupos alcohilo, al menos uno de los cuales es un grupo  $R-CO-O-$

$\begin{matrix} R' \\ | \\ -CH-CH_2- \end{matrix}$

donde  $R'$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y  $R-CO-$  representa un radical acilo.



El radical acilo puede derivarse de un ácido alifático, arilalifático, aromático, o carboxílico heterocíclico, o de un éster del ácido fórmico, en cuyo caso R representa alcoxi, aralcoholoxi o ariloxi.

5 Son grupos acilo adecuados el acetilo, propionilo, butirilo, valerilo, capronilo, isopropilcarbonilo, trimetilacetilo, fenacetilo, benzoilo, furoilo (2), metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, propoxicarbonilo, isopropoxicarbonilo, butoxicarbonilo, isobutoxicarbonilo, benciloxicarbonilo y  
10 fenoxicarbonilo.

Este material para diazotipia tiene una actividad de copulación mayor que el material para diazotipia según la patente principal, el cual material se ha sensibilizado con un compuesto diazo que lleva en posición para un  
15 grupo dialcoholamino sin radical aciloxi unido a los grupos alcoholilo, y, en consecuencia, es más adecuado para el revelado con reveladores de floroglucina débilmente ácidos y con tampón. Además, con el material para diazotipia según la presente invención se obtienen copias cuyo fondo parcial-  
20 mente expuesto muestra colores más atractivos que los de las copias hechas con dicho material para diazotipia según la patente principal.

La siguiente es una lista, aunque no completa, de compuestos diazo que se pueden usar en el material para  
25 diazotipia según la presente invención: 4-diazo-5-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N-metil-N-(2'-acetoxietil)-anilina; 4-diazo-5-cloro-2-fenoxi-N-metil-N-(2'-acetoxietil)-anilina; 4-diazo-5-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N-butil-N-(2'-acetoxietil)-anilina; 4-diazo-5-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N-metil-N-(2'-benzofloxietil)-anilina; 4-diazo-5-cloro-2-fenoxi-N,N-di-(2'-  
30



acetoxietil)-anilina; 4-diazo-5-cloro-2-(4'-bromofenoxi)-N,N-di-(2'-acetoxietil)-anilina; 4-diazo-5-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-di(2'-etoxicarboniloxietil)-anilina; 4-diazo-5-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-di-(2'-benciloxicarboniloxietil)-anilina; 4-diazo-5-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-di-(2'-fenoxicarboniloxietil)-anilina; 4-diazo-5-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-di-(2'-acetoxietil)-anilina; 4-diazo-5-bromo-(4-clorofenoxi)-N,N-di-(2'-acetoxietil)-anilina; 4-diazo-5-cloro-2-(2',4'-diclorofenoxi)-N,N-di-(2'-acetoxietil)-anilina; 4-diazo-5-cloro-2-(2',4',5'-triclorofenoxi)-N,N-di-(2'-acetoxietil)-anilina; 4-diazo-5-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-di-(2'-butiriloxietil)-anilina; 4-diazo-5-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-di-(2'-fenacetoxietil)-anilina; 4-diazo-5-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-di(2'-cloroacetoxietil)-anilina; 4-diazo-5-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-di(2'-propioniloxietil)-anilina; 4-diazo-5-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-di-(2'-benzoiloxietil)-anilina; 4-diazo-5-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-di-(2'-furoil(2)oxietil)-anilina; 4-diazo-5-cloro-2-(2',4'-diclorofenoxi)-N-metil-N-(2'-acetoxietil)-anilina; 4-diazo-5-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N-n-propil-N-(2'-acetoxietil)-anilina; 4-diazo-5-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-di-(2'-trimetilacetoxietil)-anilina; 4-diazo-5-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-di-(2'-acetoxipropil)-anilina.

Los compuestos diazo se pueden usar en forma de sus sales de diazonio, tales como el cloruro, sulfato, nitrato y borofluoruro de diazonio; en forma de un arilsulfonato de diazonio, tal como el alfa-naftilsulfonato o el p-tolilsulfonato; o en forma de sus sales dobles de cloruro de metal, tales como el cloroestannato, clorocincato, y cloromanganato de diazonio. Se pueden aplicar por separado, juntos entre sí, o mezclados con compuestos diazo de otros tipos.



1965

Entre los compuestos diazo que se pueden aplicar en el material para diazotipia según la presente invención, son atractivos aquellos en los que el átomo de nitrógeno en posición para lleva dos grupos aciloxialcohilo. Tienen una actividad de copulación mayor que los compuestos en los que no está sustituido uno de los grupos alcohol del átomo de nitrógeno en posición para, y se pueden preparar de forma más sencilla.

Debido a su buena solubilidad en los líquidos acuosos usuales para sensibilización, son compuestos diazo muy atractivos aquellos que tienen en posición para un átomo de nitrógeno que lleva dos grupos aciloxietilo cuyos grupos acilo se deriven de ácidos monocarboxílicos alifáticos de hasta 3 átomos de carbono.

En el material para diazotipia según la presente invención se pueden usar los agentes auxiliares usuales, tales como ácidos, por ejemplo ácido cítrico, ácido tartárico y ácido maleico; estabilizadores tales como ácidos naftaleno- y bencenosulfónicos; sustancias que mejoran la calidad de las superficies, tales como partículas de sílice, resinas sintéticas o almidón de arroz; aglutinantes tales como polialcohol vinílico y metilcelulosa, etc.

Los compuestos diazo a usar en el material para diazotipia según la presente invención se pueden preparar de las siguientes formas: se condensa 2,5-dicloronitrobenceno con fenol, en presencia de hidróxido potásico. El 5 cloro-2-fenoxinitrobenceno así formado se reduce a 5-cloro-2-fenoxianilina. Este producto se hace reaccionar con epoxietano o epoxipropano. La 5 cloro-2-fenoxi-N,N-di-(2'-hidroxialcohol)-anilina así obtenida se acila y después se nitra. El 4-di-(2'-aciloxialcohol)-amino-3-fenoxi



-6-cloronitrobenceno se reduce, después de lo cual se diazota el compuesto amino así obtenido.

Los compuestos diazo que tienen un átomo de bromo en posición para respecto al grupo fenoxi se preparan partiendo de 2-cloro-5-bromonitrobenceno.

Por lo demás, el método de preparación es el mismo.

Para preparar los compuestos con un grupo N-alcohol-N-aciloxialcoholamino, se monoalcohila la 5-cloro-2-fenoxianilina, y se hace reaccionar después con epoxietano o epoxipropano. Por lo demás, no hay diferencia en la preparación de estos compuestos.

Los compuestos que se llevan un grupo fenoxi sustituido se obtienen sustituyendo el fenol por un fenol sustituido, en la etapa de condensación.

Los reveladores de floroglucina que se usan en el procedimiento de diazotipia de un solo componente son a menudo diferentes, en cuanto a composición y acidez. A continuación se describen tres reveladores de floroglucina débilmente ácidos; que se emplean en la práctica y que se usarán para el revelado en los ejemplos siguientes.

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 O8 (de Union Carbide & Carbon Corp., Nueva York, 17, E.E. U.U.); 15 g. de azúcar de remolacha; 2,5 g. de ácido benzoico; 14 g. de benzoato sódico; 135 g. de formiato sódico; en 1000 ml. de agua.

El pH de este líquido es de aproximadamente 5,8.

El revelador B es una solución de: 6,5 g. de floroglucina; 4 g. de resorcina; 10 g. de tiourea; 2 g. de butil



196

5        naftalenosulfonato sódico, Sorbit P (de Geigy Chem. Corp.,  
Ardsley, N.Y., EE. UU.); 14 g. de formiato sódico; 22 g.  
de benzoato sódico; 49 g. de citrato trisódico (con 2 mo-  
léculas de agua); 1,2 g. de ácido cítrico; en 1000 ml. de  
agua.

El pH de este líquido es de aproximadamente 6,5.

10        El revelador C es una solución de: 5 g. de flo-  
roglucina; 1 g. de resorcina; 3 g. de fosfato dipotásico;  
3 ml. de Tergitol 08; 52 g. de anhídrido maleico; 75 ml.  
de solución de hidróxido potásico (13,5 N); en 1000 ml.  
de agua.

El pH de este líquido es de aproximadamente 6,9.

#### Ejemplo 1

15        A. Un papel blanco de base, de 80 g/m<sup>2</sup>, para  
el procedimiento de diazotipia, se sensibiliza con una so-  
lución que contiene: 36 g. de sal doble de cloruro de 4-  
di-(2'-acetoxietil)-amino-3-(4'-clorofenoxi)-6-cloroben-  
ceno diazonio/cloruro de cinc; 5 g. de ácido tartárico;  
20        30 ml. de dispersión de poliacetato de vinilo, Vinnapas  
H.60 (de Wacker Chemie G.m.b.H., Munich, Alemania); en  
1000 ml. de agua; y se seca.

25        B. Un papel blanco de base, de 80 g/m<sup>2</sup>, para  
el procedimiento de diazotipia, se sensibiliza con una  
solución que contiene: 36 g. de sal doble de cloruro de  
4-di-(2'-acetoxietil)-amino-3-(4'-clorofenoxi)-6-bromoben-  
ceno diazonio/cloruro de cinc; 5 g. de ácido tartárico;  
30 ml. de Vinnapas H.60; en 1000 ml. de agua; y se seca.

30        C. Un papel blanco de base, de 80 g/m<sup>2</sup>, para  
el procedimiento de diazotipia, se sensibiliza con un lí-



quido que contiene: 36 g. de sal doble de cloruro de 4-dietilamino-3-(4'-clorofenoxi)-6-clorobenceno diazonio/cloruro de cinc; 5 g. de ácido tartárico; 30 ml. de Vinnapas H.60; en 1000 ml. de agua; y se seca.

5 Una hoja de cada uno de los tres papeles para diazotipia así obtenidos se expone para obtener imagen, bajo un dibujo a lápiz sobre papel vegetal, hasta que se ha blanqueado mucho el compuesto diazo que se encuentra debajo de las partes del dibujo desprovistas de imagen.

10 Después se revela cada una de las hojas con el revelador B, de tal forma que se aplica sobre cada hoja una cantidad igual de líquido revelador por metro cuadrado. Las hojas A y B demuestran tener una velocidad de revelado notablemente mayor que la hoja C. En las zonas de fondo de las

15 copias sobre las hojas A y B, el colorante azoico es de un negro más neutro que el de las zonas de fondo de la copia sobre la hoja C.

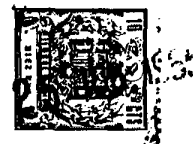
#### Ejemplo 2

20 Un papel fotográfico blanco, de barita, de aproximadamente 150 g/m<sup>2</sup>, se sensibiliza con una solución que contiene: 22 g. de sal doble de cloruro de 4-di-(2'-benzoiloxietil)-amino-3-(4'-clorofenoxi)-6-clorobenceno diazonio/cloruro de cinc; 5 g. de ácido tartárico; 200 ml. de

25 etanol (96%); 800 ml. de agua; y se seca.

Una hoja del material para diazotipia así obtenido se expone, para obtener imagen, bajo un dibujo a tinta china sobre papel vegetal, hasta que se ha blanqueado todo el compuesto diazo debajo de las partes del dibujo des-

30 provistas de imagen, y después se revela con el revelador B.



La copia muestra una imagen negra sobre un fondo blanco transparente.

Si en el anterior líquido de sensibilización se hubiera usado, en lugar de dicho compuesto diazo, una cantidad equimolar del compuesto dietilamino-4- correspondiente, se habría obtenido un papel para diazotipia que también habría dado copias con una imagen negra sobre fondo blanco, pero que habría tenido una velocidad de revelado notablemente menor.

10

### Ejemplo 3

En el líquido para sensibilizar del Ejemplo 2 se usan 22 g. de cloruro de 4-di-(2'-furoil(2)oxietil)-amino-3-(4'-clorofenoxi)-6-clorobenceno diazonio en lugar del compuesto diazo mencionado, y con este líquido se sensibiliza de forma similar un papel blanco de barita de aproximadamente 150 g/m<sup>2</sup>. Después de exponer para obtener imagen, de la forma descrita en el Ejemplo 2, se revela la copia con el revelador C.

15

La copia muestra una imagen azul-negra sobre un fondo blanco transparente.

20

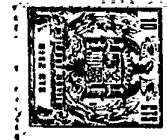
### Ejemplo 4.

Un papel blanco de base, de 80 g/m<sup>2</sup>, para el procedimiento de diazotipia, se sensibiliza con una solución que contiene: 23 g. de sal doble de cloruro de 4-di-(2'-etoxi carboniloxietil)-amino-3-(4'-clorofenoxi)-6-clorobenceno diazonio/cloruro de cinc; 5 g. de ácido tartárico; 30 ml. de Vinnapas H.60; en 1000 ml. de agua; y se seca.

25

Una hoja del material para diazotipia así obtenido se expone para obtener imagen, y se revela como se des-

30



cribe en el Ejemplo 1.

La copia muestra una imagen negra sobre fondo gris.

Ejemplo 5

5 Se prepara una solución de reserva que contiene:  
4 g. de ácido tartárico; 200 ml. de etanol (96%); y 800 ml.  
de agua.

10 I. A una porción de 300 ml. de esta solución  
de reserva se añaden 13 g. de sal doble de cloruro de 4-N-  
metil-N-(2'-acetoxietilamino)-3-(4'-clorofenoxi)-6-cloro-  
benceno diazonio/cloruro de cinc.

15 II. A una porción de 300 ml. de la solución  
de reserva se añaden 10,5 g. de sal doble de cloruro de 4-N-  
metil-N-bencilamino-3-metoxi-6-clorobenceno diazonio/cloru-  
ro de cinc.

III. A una porción de 300 ml. de la solución  
de reserva se añaden 11 g. de sal doble de cloruro de 4-di-  
metilamino-3-(4'-clorofenoxi)-6-clorobenceno diazonio/clo-  
ruro de cinc.

20 Con cada uno de estos líquidos se sensibiliza  
un material soporte que se obtiene fijando una capa de pe-  
lícula de acetato de celulosa (con aproximadamente 15% en  
peso de ácido acético combinado), que tiene un espesor de  
aproximadamente 10 micras, en un lado de un papel blanco  
25 de 150 g/m<sup>2</sup>, mediante un adhesivo, y desacetilando después  
esta capa, hasta una profundidad de aproximadamente 4 mi-  
cras, hasta un contenido en acetilo del 20% en peso por  
término medio, calculado como ácido acético combinado (lo  
cual corresponde a un número medio de grupos acilo sobre  
30 grupos -OH igual a 0,7).



194

Después de la sensibilización, la capa sensible a la luz de cada una de las tres hojas así sensibilizadas contiene 0,5 milimoles de compuesto diazo por metro cuadrado de superficie sensibilizada. Se corta una tira de cada hoja, y estas tiras se exponen para obtener imagen, bajo un dibujo transparente que tiene líneas de tinta y de lápiz, hasta que se ha blanqueado mucho el compuesto diazo presente debajo de las partes en blanco del dibujo, y después se revelan con el revelador B. El revelado tiene lugar de tal forma que se aplica sobre cada hoja igual cantidad de revelador por metro cuadrado. El revelado se detiene después de 30 seg., por inmersión de las hojas en un líquido fuertemente ácido. La medida de las cantidades de compuesto diazo que no se ha copulado muestra que el 65% de la cantidad de compuesto diazo inicialmente presente en la hoja I se ha convertido en colorante. En el caso de la hoja II, dicho tanto por ciento asciende al 55%. En el caso de la hoja III es del 51%.

Se corta una segunda tira de cada una de las hojas. Estas tiras se exponen para obtener imagen, y se revelan de la forma antes descrita; sin embargo, no se detiene el revelado. La copia de la tira de la hoja I muestra una imagen blanca sobre un fondo gris nebuloso. La copia de la tira de la hoja II muestra una imagen negra sobre un fondo rojo-marrón nebuloso. La copia de la tira de la hoja III muestra una imagen negra de tono algo marrón, sobre un fondo gris-marrón nebuloso. Esta comparación demuestra que la copia I tiene un fondo menos marrón, más neutro, que el de la copia III. Al contrario de las copias I y III, la copia II muestra claramente tonos deste

25 JUN 1965

ñidos, lo que significa que el tono del colorante azoico en las áreas de fondo no corresponde al color de las áreas en las que hay una cantidad grande de colorante azoico.

5

Ejemplo 6

Un papel de base blanco, de 80 g/m<sup>2</sup>, para el procedimiento de diazotipia, se sensibiliza con un líquido que contiene: 30 g. de sal doble de cloruro de 4-di-(2'-acetoxietil)-amino-3-fenoxy-6-clorobenceno diazonio/cloruro de cinc; 5 g. de ácido tartárico; 30 ml. de Vinnapas H.60; en 1000 ml. de agua; y se seca.

10

Una hoja del material para diazotipia así obtenido se expone para obtener imagen, y se revela de la forma descrita en el Ejemplo 3. La copia muestra una imagen marrón-negra sobre fondo blanco claro.

15

Ejemplo 7

Un lienzo opaco para el procedimiento de diazotipia se sensibiliza con un líquido que contiene: 22 g. de sal doble de cloruro de 4-di-(2'-acetoxietil)-amino-3-(2', 4', 5'-triclorofenoxy)-6-clorobenceno diazonio/cloruro de cinc; 5 g. de ácido tartárico; 30 ml. de Vinnapas H.60; en 1000 ml. de agua; y se seca.

20

Una hoja del lienzo opaco para diazotipia así obtenido se expone para obtener imagen, de la forma descrita en el Ejemplo 1, y después se revela con el revelador A. La copia muestra una imagen azul-negra sobre fondo azul-gris nebuloso.

25

Ejemplo 8

Una placa de papel para impresión en offset, del tipo Rotaprint C.3 (de Rotaprint A.G., Berlin, Alemania), se

30



sensibiliza con un líquido que contiene: 25 g. de sal doble de cloruro de 4-di-(2'-acetoxietil)-amino-3-(2',4'-diclorofenoxi)-6-clorobenceno diazonio/cloruro de cinc; 500 ml. de etanol; 500 ml. de agua; y se seca.

5- La placa de impresión sensible a la luz así obtenida contiene aproximadamente 0,40 milimoles de compuesto diazo por metro cuadrado de superficie sensibilizada. Se expone debajo de un original positivo, hasta que se ha blanqueado todo el compuesto diazo presente debajo  
10 de las porciones blancas del original, y después se revela, frotando el lado de la placa sensible a la luz con una solución que contiene: 12 g. de floroglucina; 87 g. de fosfato disódico (con 2 moléculas de agua); 11 g. de ácido cítrico; en 1000 ml. de agua.

15 Después del revelado, la placa se trata con una esponja con agua, y se sitúa en un impresor de offset. A partir de la placa se pueden imprimir al menos 100 copias buenas en offset.

#### Ejemplo 9

20 Un papel vegetal natural, encolado, de 80 g/m<sup>2</sup>, se sensibiliza con una solución que contiene: 35 g. de sal doble de cloruro de 4-di-(2'-trimetilacetoxietil)-amino-3-(4'-clorofenoxi)-6-clorobenceno diazonio/cloruro de cinc; 5 g. de ácido tartárico; 30 ml. de Vinnapas H.60; en 1000  
25 ml. de agua; y se seca.

Una hoja del papel transparente para diazotipia así obtenido se expone para obtener imagen, y se revela de la forma descrita en el Ejemplo 1.

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

314647

Ejemplo 10



Un papel de base blanco para el procedimiento de diazotipia se sensibiliza con un líquido que contiene: 32 g. de sal doble de cloruro de 4-di-(2'-acetoxipropil)-amino-3-(4'-clorofenoxi)-6-clorobenceno diazonio/cloruro de cinc; 5 g. de ácido tartárico; 0,3 g. de saponina; en 1000 ml de agua; y se seca.

Una hoja de papel para diazotipia así obtenido se expone para obtener imagen, y se revela de la forma descrita en el Ejemplo 3.

La copia muestra una imagen marrón-negra sobre fondo blanco transparente.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el día 8 de Octubre de 1964, bajo el nº 64.11713, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

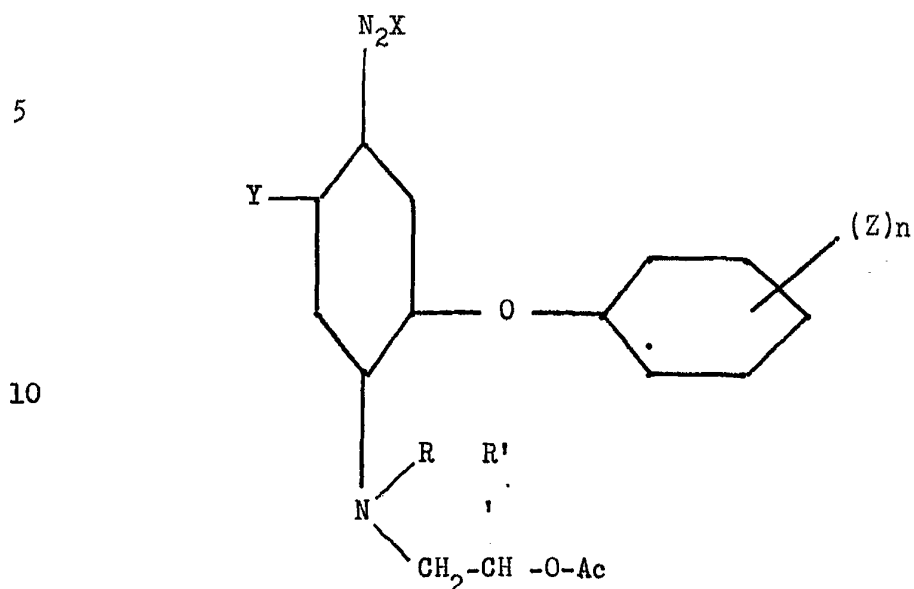
- N O T A -

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

1.- Mejoras introducidas en la preparación de materiales perfeccionados, de un solo componente para diazotipia, que contienen un compuesto p-aminobenceno diazo derivado de una amina aromática terciaria que solo tiene un radical arilo unido directamente al átomo de nitrógeno terciario, el cual radical lleva los grupos diazo en posición para respecto al grupo amino terciario, y en una de las posiciones orto respecto al grupo amino terciario lleva un grupo hidróxido eterificado, al tiempo que el núcleo de benceno que lleva el grupo diazo puede contener, además del grupo diazo, del grupo hidróxilo eterificado, y del grupo amino terciario, otro sustituyente en posición para respecto al grupo hidróxilo eterificado, eterificándose el grupo hidróxilo con un radical fenilo que puede estar sustituido o no, mejoras consistentes en que los materiales



para diazotipia contienen un compuesto diazo según la fórmula general:



15 donde X es un anión, Y representa un átomo de halógeno  
Ac un radical acilo, R un alcoholo o radical  $-\text{CH}_2-\underset{\text{R}'}{\text{CH}}-\text{O}-\text{Ac}$ ,

R' un átomo de hidrógeno o grupo metilo, Z un átomo de ha-  
lógeno, y n es 0, 1, 2 ó 3.

20 2.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas  
por el hecho de que R representa un grupo 2'-aciloxialcohi-  
lo.

3.- Mejoras según los puntos 1 y 2, caracteri-  
zadas por el hecho de que R representa un grupo 2'-Ac-O-CH<sub>2</sub>-  
25 CH<sub>2</sub>-, R' representa un átomo de hidrógeno, y Ac representa  
un grupo acilo alifático que tiene hasta 3 átomos de carbo-  
no.

314647



Figura 1:

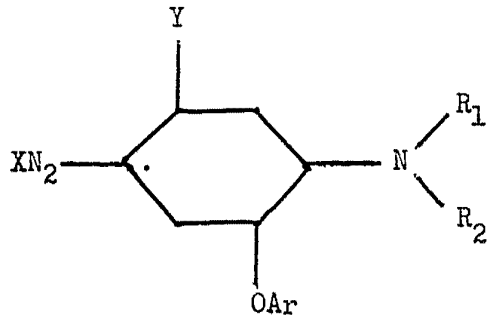


Figura 3:

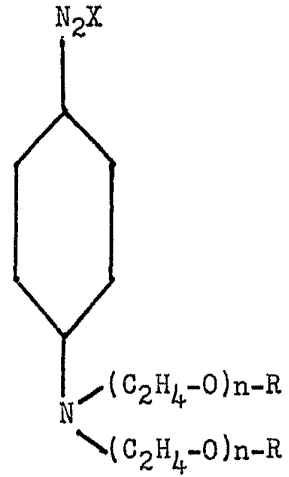


Figura 2:

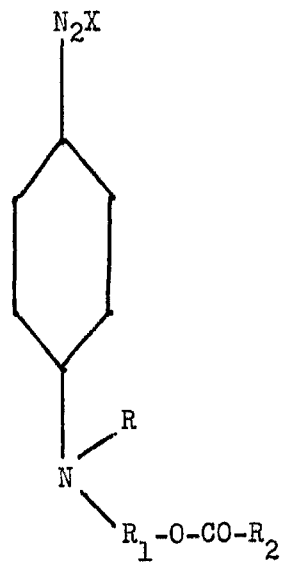
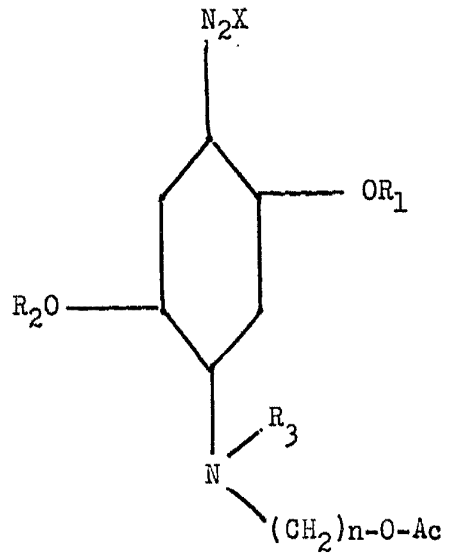


Figura 4:



314647



4.- Mejoras introducidas en la preparación de materiales perfeccionados, de un solo componente, para diazotipia.

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

Esta Memoria consta de ventiuna hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid,

P.A.

25 JUN 1965

Alberto de Elizabete  
Por Pedro

fb.

- 21 -

314647



Fig. 1.

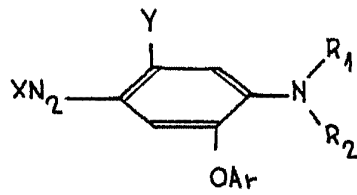


Fig. 2.

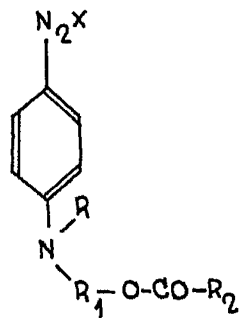


Fig. 3.

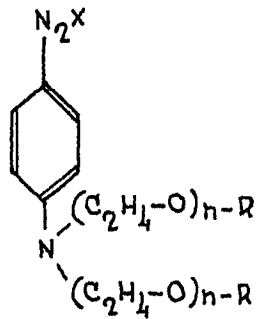
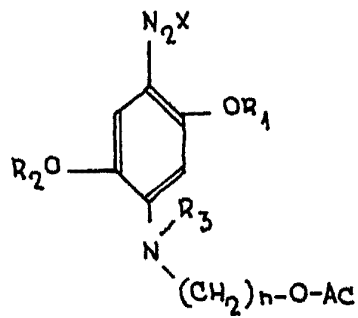


Fig. 4.



Alfonso de Euzabat.  
Pon/Pon