

315966



P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

a favor de

Dn. BERNARD GILBERT MONIN MAGADIEU, de nacionalidad  
5 francesa, domiciliado en Barcelona, calle Maestro Pérez Ca-  
brero nº 17,

por:

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MATERIAL DE DIA-  
ZOTIPIA "

10

-o00o-

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

La presente patente de introducción tiene por  
objeto, como su enunciado indica, un procedimiento para la  
obtención de un material de diazotipia, mediante el cual se  
15 logra un recubrimiento para papel de una elevada sensibilidad  
a la luz, y las copias de la imagen revelada ofrecen un negro  
intenso, cumpliéndose los fines esenciales para los que espe-  
cíficamente ha sido concebido este procedimiento con la máxi-



315966

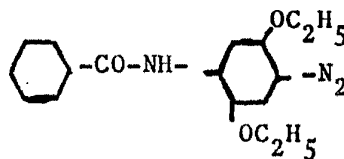
ma seguridad y eficacia.

20 Es sabido que en la diazotipia suelen usarse  
 dos procedimientos de revelado, el llamado revelado en seco,  
 con amoníaco gasiforme y el llamado revelado semi-húmedo,  
 con soluciones alcalinas, las cuales contienen, entre otros,  
 el componente de acoplamiento. En correlación con los dos  
 25 procedimientos de revelado se distinguen entre dos tipos de  
 material sensibilizado, apropiado para el copiado según el  
 procedimiento de diazotipia, uno con capas de bicomponente,  
 destinado al revelado en seco, y otro con capas de monocom-  
 ponente, para el revelado en húmedo.

30 En el procedimiento de revelado en húmedo de-  
 berán emplearse compuestos diazo, de una velocidad de acopla-  
 miento relativamente alta. Siendo muy elevadas las exigencias  
 de la práctica, es preciso que con estos compuestos diazo y  
 las correspondientes soluciones de revelado se puedan obtener  
 35 tonalidades negras así como que la imagen quede completamen-  
 te revelada en contados segundos. Entre las clases de compues-  
 tos diazo, para el revelado en húmedo, que han sido propues-  
 tos en gran número, cuatro grupos han llegado en primer lu-  
 gar a tener importancia práctica. Estos grupos son los si-  
 40 guientes:

1. Compuestos diazoicos de la serie de feni-  
 lenodiaminas, en los cuales, dentro del grupo amino paroes-  
 table, los átomos de hidrógeno son sustituidos, por ejemplo,  
 por un grupo etílico y otro bencílico.

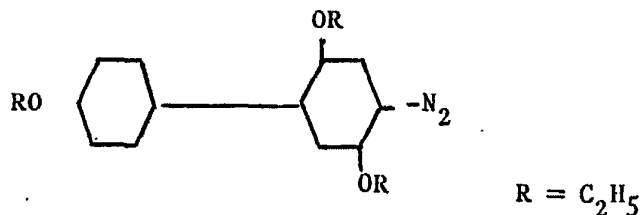
45 2. Compuestos diazóicos del tipo sal cianóge-  
 na sólida BB



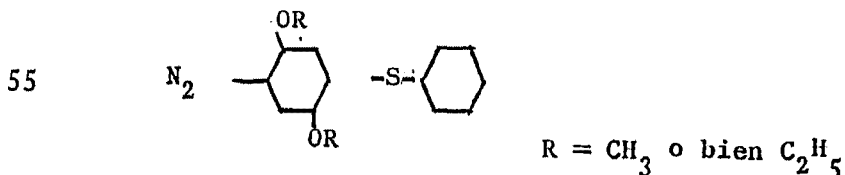


los cuales determinan copias ricas en contrastes, de buena solidez a la luz, si bien la sensibilidad a la luz deja que  
50 desear.

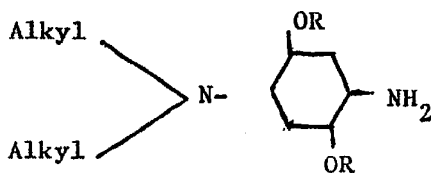
3. Compuestos diazóticos de la serie difenilica, sin grupo amínico del tipo



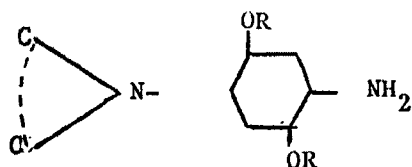
4. Compuestos diazóticos sulfúreos del tipo



El material de diazotipia, sensible a la luz, muy apropiado para el procedimiento de revelado en húmedo, conforme a esta patente, está caracterizado por tener una capa que contiene compuestos diazóticos a base de p-fenileno-  
60 diaminas, con arreglo a la fórmula general



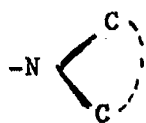
o bien de la fórmula general



en las cuales R significa un resto alquílico con cadena rec-



65 ta o ramificada, con un mínimo de tres átomos de carbono y



viene a expresar el resto de un anillo heterocíclico.

clico.

Se emplean, ventajosamente, compuestos diazóticos correspondientes a las precedentes fórmulas generales, en las cuales R, por ejemplo, viene a ser un resto propílico o isopropílico, un butílico o isobutílico o un resto amílico. En cuanto a restos alquílicos adheridos al nitrógeno terciario deberá darse la preferencia a los restos metílicos y etílicos. Ejemplos para sistemas de anillo heterocíclico son la morfolina, la piperidina y la piperacina.

Cabe aún mejorar el contraste de las copias producidas a base de los papeles según esta patente, empleando, al efecto, medidas que corresponden al actual estado de la técnica, por ejemplo mediante un tratamiento previo de los papeles con emulsiones sintéticas y/o dióxido de silicio, finamente dispersado o bien con caseína y almidón. Mediante la selección de los componentes de acoplamiento que deben agregarse al revelador, entre los componentes usuales en la práctica para el procedimiento semi-húmedo, pueden obtenerse según se desee, tonos negros, marrones, rojos y azules.

El material monocomponente de diazotipia conforme a esta solicitud, está caracterizado frente a los productos ya conocidos, por ser su sensibilidad a la luz elevada al doble de la que se alcanza empleando los compuestos diazoicos citados 1, 2 y 4.

Conocido es el empleo de compuestos diazóticos para la obtención de material monocomponente de diazotipia, cuyos compuestos se parecen, por su constitución química, a

315966 22



los compuestos conocidos, el tamaño molecular de los restos  
95 alquílicos de los grupos oxialquílicos resulta más reducido  
en las posiciones 2 y 5 del anillo benzólico. En los compues-  
tos de esta conocida clase, si bien son también muy sensibles  
a la luz, no obstante no resulta, en parte, suficiente su in-  
tensidad de acoplamiento, con vistas al procedimiento semi-hú-  
100 medo, en términos de parecer más apropiados para el procedi-  
miento de revelado en seco con amóníaco, y, en parte, dan úni-  
camente tonos marrones con reveladores floro glucínicos en lu-  
gar de los negros que se desean.

E J E M P L O S

105 El papel crudo de la índole usual para papel  
de diazotipia, será recubierto de una solución conteniendo,  
por litro de agua,

3 gramos de gelatina,

5 gramos de ácido cítrico,

110 5 gramos de sulfato de aluminio,

15 gramos de glicol etilénico,

10 centímetros cúbicos de alcohol etí-  
lico, y

20 gramos de sal doble de cloruro de

115 zinc, del compuesto de clorhidrato

diazo 4-dietilamino-2.5- di- n-buto-

xibenzol-1, secándose a continuación.

Mediante la exposición del papel sensibilizado,  
situado detrás de un clisé, a la luz de una lámpara de vapor  
120 de mercurio, se obtiene una copia directa, la cual queda re-  
velada, con la siguiente solución, obteniéndose una imagen ne-  
gro-azulada.



- 125 17 gramos de bórax,  
14 gramos de carbonato de sodio anhidro,  
14 gramos de tiosulfato sódico,  
15 gramos de citrato sódico, terciario,  
40 gramos de sulfato sódico, anhidro,  
4 gramos resorcina,  
3 gramos floroglucina,  
130 0,4 gramos saponina

en 1 litro de agua.

Obtiénese la sal doble de cloruro de zinc del 1-cloruro de diazonio del 4-dietilamino-2,5-di-n-butoxi-benzol, como sigue:

- 135 El éter di-n-butílico-aminohidroquinona se etili  
za dos veces consecutivas, con sulfato dietílico, directamente  
sin solvente. El éter di-n-butílico de dietilamino-hidroquino-  
na oleoso, así obtenido, entra en ebullición a 182-185 grados  
centígrados, bajo 9 milímetros de columna mercurial. Esta ba-  
140 se se acopla al colorante en ácido acético glacial con una  
amina aromática, diazoada, por ejemplo con ácido sulfanílico  
diazoado. Este colorante se aísla, sometiéndolo a la reduc-  
ción con sosa e hidrosulfito. La así obtenida 4-amino-2,5-di-  
n-butoxi-dietil-anilina es diazoada, pudiendo, por ejemplo  
145 ser bien aislada como sal doble de zinc.

- Resultados satisfactorios, al estilo de los ob-  
tenidos con la sal doble constituido por el cloruro de zinc  
y el 1-cloruro de diazonio del 4-dietilamino-2,5-di-n-butoxi-  
benzol se obtienen por el empleo de la sal doble de cloruro  
150 de zinc y del 1-cloruro de diazonio del 4-di-n-propilamino-2,5-  
di-n-butoxi-benzol o del 1-cloruro de diazonio del 4-dimeti-  
lamino-2,5-di-n-butoxi-benzol, los cuales se disuelven del



mismo modo, utilizándolos para recubrir, con una capa, el papel crudo.

155                    Para la obtención de la sal doble de cloruro de zinc y del 1-cloruro de diazonio del 4-di-n-propilamino-di-n-butoxi-benzol, se nitra el éter di-n-butílico de hidroquinona, en ácido nítrico acuoso. El nitro compuesto se separa en forma de aceite amarillo, que se somete a una destilación al vacío y que entra en ebullición a una presión de 12 milímetros de columna de mercurio, a una temperatura de 208-209 grados centígrados.

165                    Mediante reducción catalítica del nitro-compuesto se obtiene el correspondiente amino-compuesto, que entra en ebullición, al vacío (9 milímetros de columna mercurial) a 190-191 grados centígrados. A los efectos de la introducción de ambos grupos propílicos en el nitrógeno, se calentará el éter di-n-butílico de la amino-hidroquinona dos veces consecutivas, con una cantidad equivalente de bromuro n-propílico, durante varias horas, el reflujo, sobre el baño de vapor, separando el producto de propilación, mediante lejía de potasa cáustica concentrada, de la mezcla de reacción, destilándolo al vacío.

175                    El punto de ebullición del compuesto dipropílico está a una presión de 9 milímetros de columna de mercurio, a 199-201 grados centígrados. Para eliminar los últimos restos de base secundaria, se destilará nuevamente el compuesto dipropílico por una reducida cantidad de anhídrido de ácido acético luego se le acopla en ácido glacial con una apropiada amina aromática diazoada, formando un colorante, como por ejemplo con ácido sulfanílico diazoado. El colorante aislado se reduce con carbonato sódico e hidrosulfito sódico.

315966



dico, diazoando el compuesto amínico obtenido en alcohol ab-  
soluta, con nitrito amílico. El compuesto diazo oleoso se di-  
185 suelve en agua, separándolo con cloruro de zinc, en forma de  
una sal doble de cloruro de zinc, cristalina y amarilla.

Para obtener la sal doble de cloruro de zinc  
de 1-cloruro de diazonio de 4-dimetilamino-2.5-di-n-butoxi-  
benzol, se calienta éter di-n-butílico de clornitrohidroqui-  
190 nona con una cantidad excedente de dimetilamina, durante cin-  
co horas, a 140 grados centígrados en autoclave. Para su de-  
puración se transforma el producto de la reacción en la sal  
clorhídrica, transformando nuevamente a ésta en la base li-  
bre y recristalizando esta última, por medio de alcohol. El  
195 producto de reacción, depurado, se funde a 63-64 grados cen-  
tígrados. Redúcese el nitro-grupo catalíticamente en el auto-  
clave, obteniendo así la base en forma oleosa (punto de ebu-  
llición: 202-204 grados centígrados a 9 milímetros de columna  
mercurial). La base es diazoada en solución de ácido clorhí-  
200 drico y con cloruro de zinc se aísla, en forma de polvo ama-  
rillo, la sal doble de cloruro de zinc.

2. En lugar del compuesto diazónico, citado en  
el ejemplo 1, se emplean en la solución, por lo demás idénti-  
ca,

205 18 gramos de sal doble de cloruro de  
zinc del 1-cloruro de diazonio del 4-mor-  
folino-2.5-di-n-propoxi-benzol, formando,  
con ello, del modo usual, capas en el pa-  
pel crudo, sensibilizándolo.

210 Una vez expuesto este papel bajo un original,  
se obtendrán copias negras, a base del revelador indicado  
en el ejemplo 1.



El compuesto diazónico que en las posiciones 2.5- contiene, en lugar de los dos grupos propoxílicos, dos grupos butoxílicos, se presta a ser empleado, con resultado no menos satisfactorio, para la obtención de la capa monocomponente.

La sal doble de cloruro de zinc del cloruro de diazonio del 4-morfolino-2,5-di-n-propoxi-benzol, se prepara como sigue:

El éter di-n-propílico de clorhidroquinona suministra al ser nitrado con ácido nítrico diluido -de un 35 a 40 por ciento- el éter di-n-propílico de 4-cloro-1-nitro-hidroquinona (p. de fusión: 98-99<sup>a</sup>). Al hervir este compuesto con morfolina acuosa se obtiene la 4-nitro-2,5-di-n-propoxifenil-morfolina (del punto de fusión de 109-110 grados centígrados). La reducción y diazoación se realizan en forma en sí conocida. El compuesto diazónico se separa como sal doble de cloruro de zinc.

El 1-cloruro de diazonio de 4-morfolino-2,5-di-n-butoxibenzol puede obtenerse análogamente. El nitro-compuesto que se obtiene mediante nitración con ácido nítrico acuoso (al 35 a 40 por ciento), a partir del éter di-n-butílico de clorhidroquinona se funde a 81-82 grados centígrados. También aquí se introduce el radical de morfolina por simple calentamiento del éter di-n-butílico de clor-nitro-hidroquinona, con la base. El punto de fusión de la 4-nitro-2.5-di-n-butoxi-fenil-morfolina se halla a 101-102 grados centígrados. Siguen a continuación, la reducción y la diazoación.

3.- Para recubrir el papel se emplea una solución acuosa de la composición siguiente, por litro:

315966



- 245 2 gramos de gelatina,
- 4 gramos de ácido tartátrico,
- 5 gramos de sulfato de aluminio,
- 10 centímetros cúbicos de glicol tri-etilénico,
- 10 centímetros cúbicos de alcohol etílico (96%)
- 250 22 gramos de sal doble de cloruro de zinc, del 1-cloruro de diazonio de 4-piperidino-2,5-di-n-butoxibenzol.

Tras exposición del papel monocomponente, obtenido debajo de un original, se revela la copia con una solución que contiene, en un litro de agua:

- 255 15 gramos de bórax,
- 15 gramos de carbonato de sodio anhidro,
- 20 gramos de tiosulfato de sodio,
- 35 gramos de sulfato de sodio, anhidro,
- 5,5 gramos de floroglucina

260 Para la obtención del compuesto diazónico arriba indicado, se hervirá, durante algún tiempo (unas 10 horas) con piperidina, el éter di-n-butílico de clornitrohidroquinona, citado en el ejemplo 2. La 4-nitro-2.5-di-n-butoxi-fenil-piperidina que resulta de ello, se funde a 80-81 grados cen-  
265 tigrados. La reducción se produce con polvo de zinc, ácido clorhídrico y algo de alcohol. La diazoación se hace del modo en sí conocido.

En la solución acuosa arriba descrita, para el recubrimiento del papel, se emplea, en lugar de la sal do-  
270 ble de cloruro de zinc del 1-cloruro de diazonio de 4-piperidina-2.5-di-n-butoxibenzol, la sal doble de cloruro de zinc



del 1-cloruro de diazonio de 4-piperidino-2.5-di-n-propoxi-  
benzol, igualmente con buen resultado. La obtención de este  
compuesto se hace análogamente a la de la sal doble de clo-  
275 ruro de zinc del 1-cloruro de diazonio de 4-piperidino-2.5-  
di-n-butoxibenzol. El éter di-n-propílico de clor-nitro-hidro  
quinona ya citado en el ejemplo 2 se hervirá, durante varias  
horas, con piperidina acuosa, hasta que la reacción se haya  
realizado cuantitativamente (más o menos 10 horas). La 4-ni-  
280 tro-2.5-di-n-propolisifenil-piperidina aislada, por dilución  
con agua de la mezcla reactiva, se funde a los 80-81 grados  
centígrados y se reduce con polvo de cinz, en ácido clorhí-  
drico, con aditamento de algo de alcohol. La diazoación se  
realiza en forma de sí conocida y dá la sal doble de cloru-  
285 ro de zinc del compuesto diazoico, en forma de cristaliza-  
ción.

4. Se disuelven, en un litro de agua:
- 3 gramos de gelatina,
  - 5 gramos de ácido cítrico,
  - 290 20 centímetros cúbicos de glicol trie-  
tilénico
  - 10 centímetros cúbicos de alcohol etí-  
lico (96 por 100)
  - 15 gramos de 1-cloruro de diazonio de
  - 295 4-morfolino-2.5-di-(isoamiloxi)-  
benzol).

El papel recubierto con esta solución se dis-  
tingue por tener una sensibilidad a la luz, particularmente  
elevada. Hecha la exposición del papel, recubierto y secado,  
300 debajo de un original, se revela la imágen obtenida con el  
revelador citado en el ejemplo 1, para obtener una copia de



un negro intenso.

El compuesto diazótico arriba mencionado se puede obtener del modo siguiente:

305 El éter di-isoamílico de hidroquinona, se trata vertiendo encima una molécula, plus 50 por 100 excedente de cloruro sulfurílico. La reacción se presenta por en medio de la expulsión de corrientes de HCl y SO<sub>2</sub>. Se somete el producto, después de hacerlo reposar, durante la noche, a una destilación  
310 al vacío, en cuyo curso el éter di-isoamílico de clorhidroquinona se destila en el estado líquido a un vacío de 10 milímetros de columna mercurial, a 184-187 grados centígrados. El éter 2.5-di-isoamílico de 4-cloro-1-nitrohidroquinona obtenido por nitración de dicho compuesto se calienta con morfolina acua  
315 sa durante unas 30 horas, hasta la ebullición. La 4-nitro-2.5-di-(isoamiloxifenil)-morfolina, que se va cristalizando durante dicho intervalo, queda aislada, reducida y diazoada. Se separa ventajosamente este compuesto, en forma de clorhidrato, atendido que la sal de zinc ofrece demasiadas dificultades a  
320 su solución.

En lugar de 1.cloruro de diazonio de 4-morfolino-2.5-di-(isoamiloxi)-benzol, se empelan los compuestos diazo homólogos, que contienen, en lugar de los dos grupos isoamiloxilicos en las dos posiciones 2.5- dos grupos isobutoxflicos o  
325 dos grupos isopreopxflicos. La obtención de estos dos compuestos se realiza análogamente al sistema de trabajo arriba indicado, para el compuesto isoamílico.

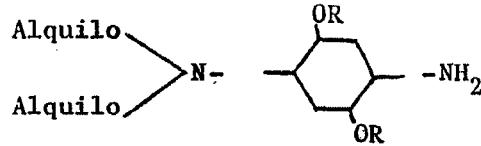
N O T A

330 Se declara de novedad en España el contenido de las siguientes

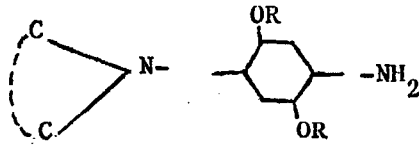
R E I V I N D I C A C I O N E S



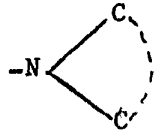
1.- Procedimiento para la obtención de un material de diazotipia, caracterizado por el hecho de formar su capa sensibilizada con compuestos diazoicos a base de p-fenilenodiaminas correspondientes a la fórmula general:



o bien a la formula general



en las cuales R significa un radical alquílico con cadena recta o ramificada con un mínimo de tres átomos de carbono y



viene a expresar el resto de un anillo heterocíclico.

2.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MATERIAL DE DIAZOTIPIA.

Todo ello tal y como se describe y reivindica en la presente memoria que consta de trece hojas mecanografiadas por una sola de sus caras.

Barcelona, 22 de Julio de 1965.

P. PUJOL

p. p.