

F4



Nº 322.947

322947

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

RESIDENCIA: Rheingaustrasse 190-196, Wiesbaden-Biebrich

ALEMANIA

ENUNCIADO: " PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN MATERIAL DE

DIAZOTIPIA CON CAPA FOTOSENSIBLE DE UNO O DOS

COMPONENTES"

Prioridad: Patente alemana n.º K 55 375 IXa/57 b del 24-2-65



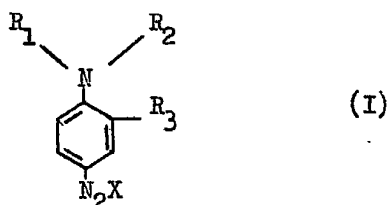
322947

11 FEB

1

En la diazotipia se vienen utilizando ya, en calidad de los denominados papeles de un solo componente para el procedimiento de - revelado por via semihúmeda, papeles de diazotipia que, en su capa - copiativa, contienen como sustancias fotosensible compuestos de la - fórmula general I

5



10

En esta fórmula representan

R₁ y R₂, alcoholo, aralcoholo o cicloalcoholo;

R₃, un átomo de hidrógeno o halógeno;

X, un anión.

15

Estos compuestos diazoicos proporcionan, con los reveladores corrientes con valores pH comprendidos entre 8 y 10, así como con - floroglucina o resorcina en calidad de componente copulativa, colo- rantes azoicos por lo general pardos, cuando R₃ es en la fórmula I un halógeno, y colorantes azóicos negros, cuando R₃ es hidrógeno y R₂ aralcoholo.

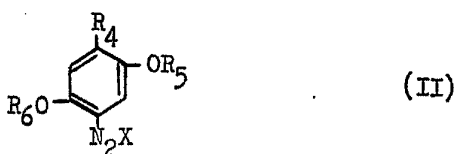
20

Los reveladores alcalinos que, como componentes de copula- ción, contienen fenoles polivalentes, adolecen del inconveniente de no ser estables durante mucho tiempo, debido a oxidarse al aire. Por ello se emplean modernamente reveladores que con valores pH inferio- res a 8, corresponden a una reacción neutra o preferentemente ácida, conteniendo estos componentes de copulación.

25

Para la aplicación con éxito de los reveladores ácidos, se precisan compuestos diazoicos con gran actividad de copulación. Como tales son conocidos los compuestos correspondientes a la fórmula II

30



322947



1 En esta fórmula II significan

R_4 , un grupo fenilacetamido, tiofenilacetamido, benzoilacetamido, arilmercapto, alcoxifenilo ó benzoilamino, y R_5 y R_6 , alcoholo, aralcoholo o arilo.

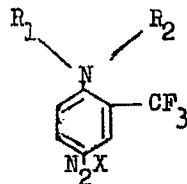
5 Los colorantes copulativos que se obtienen con los reveladores ácidos a partir de compuestos diazoicos de la fórmula II, son por lo general de colorido negro, y los conseguidos a partir de los compuestos de copulación rápida de la fórmula I, de colorido violeta.

10 En efecto, los papeles de diazotipia obtenibles en el mercado para revelado ácido, proporcionan únicamente copias con líneas negras o violetas. Por ello resultan de gran interés para la práctica, los compuestos diazoicos que en el revelado con reveladores ácidos proporcionan otros coloridos, distintos a los mencionados más arriba. El motivo de ello no es tan solo el de que el consumidor está acostumbrado, por ejemplo, a líneas pardas conseguidas mediante el revelado

15 alcalino, sino también el de que sobre portadores transparentes, los colorantes pardos absorben especialmente bien la luz ultravioleta.

Se ha descubierto ahora que con un material de diazotipia que contenga en la capa copiativa, como sustancia fotosensitiva, un compuesto diazoico correspondiente a la fórmula general III

20



(III)

25 en la que R_1 y R_2 representan alcoholo, aralcoholo o grupos de cicloalcoholo, que eventualmente están sustituidos, o bien forman un anillo heterocíclico junto con el átomo de nitrógeno, y X es un anión, se obtienen empleando los reveladores ácidos, colorantes de copulación pardo rojizos a rojo parduzcos, e inclusive pardo anaranjados,

30 de gran poder cubridor. Los compuestos diazoicos conforme a la fórmula



1 la III, se caracterizan por una actividad de copulación muy grande,
 ventaja que se aprecia también al emplear reveladores alcalinos. Los
 compuestos diazoicos de la fórmula I citados entre otros en la paten-
 te británica nº 711.380, en los que R representa un grupo alcoholo,
 5 si bien proporcionan asimismo imágenes con tonalidades pardas al ser
 revelados con reveladores ácidos después de expuesta la capa copiativa
 por ellos sensibilizada, es en cambio menor su actividad de copu-
 lación y la fuerza cubridora de los colorantes de copulación, que en
 los compuestos correspondientes de la formula III con un grupo CF₃
 10 en el lugar de R₃.

En la patente alemana nº 1.015.679 se menciona, entre otros,
 el estannato clórico del 1-diazo-4-monociclohexilamino-3-trifluorome-
 tilbenzol. Este compuesto, en su calidad de compuesto aminodiazoico
 secundario, no es tan fotosensible como los compuestos diazoicos de
 15 la fórmula III, que llevan un grupo amino terciario en posición p res-
 pecto al grupo diazoico. Además proporciona, al ser revelado con los
 reveladores ácidos, tonalidades entre violetas y negro, de peor poder
 cubridor.

Los compuestos diazoicos conforme a la fórmula III pueden ser
 20 obtenidos por diversos procedimientos. Especialmente sencilla resulta
 su síntesis por un procedimiento, que es asimismo objeto del invento,
 En este procedimiento se parte de 2-cloro-5-nitro-1-trifluorometil-
 benzol, y se hace reaccionar éste con una amina secundaria de la fór-
 mula NHR₁R₂, en la que R₁ y R₂ tienen el significado más arriba cita-
 25 do, por ejemplo con dimetilamina, dietilamina, diisopropilamina, di-
 n-butilamina, hidroxietilpropilamina, metilbenzilamina, hidroxietil-
 benzilamina, metilciclohexilamina, pirrolidina, morfolina, tiomorfo-
 lina, piperidina, N-alcohol-Piperazina ó N-acilpiperazina. En las ami-
 nas empleadas para la reacción, pueden los grupos alcoholo, cicloal-
 30 cohilo y aralcoholo, o bien el anillo heterocíclico, llevar sustitui-

- 5 -
322947



1 yentes inertes a la reacción. Los nitro-amino-trifluorometilbenzoles resultantes, dotados de grupo amino terciario, se reducen y diazotan después por los procedimientos conocidos.

5 Los compuestos diazoicos obtenidos, pueden ser hechos precipitados en forma de cloruros, como sales dobles con cloruro de cinc, cloruro de cadmio, cloruro de estaño, o bien como sulfatos, fluoruro de boro o fosfatos de hexafluoruro. La forma en que se encuentra el compuesto después de la precipitación, tiene poca influencia sobre -
10 la propiedad del compuesto diazoico. Los compuestos diazoicos conforme a la fórmula III, son bien compatibles con los agentes estabilizadores usuales en las soluciones sensibilizadoras, tales como los -
ácidos 1,3,6 ó 1,3,7-naftalintrisulfónicos, el ácido bórico, el ácido tartárico, el ácido cítrico y otros.

15 Como materiales portadores para la capa diazoica copiativa conforme al invento, pueden hallar aplicación papel heliográfico en bruto, papel heliográfico provisto de una capa previa, papel transparente, papel transparentizado, papel transparente provisto de una capa de acetato de celulosa hecho hidrófilo, láminas de material sintético tratadas previamente de manera oportuna para su utilización -
20 como portadores de capas para diazotipia, por ejemplo, láminas de poliester o láminas de policarbonato. El material de diazotipia que, como sustancia fotosensible, contiene en la capa copiativa un compuesto diazoico de la fórmula III, no solamente puede ser utilizado para el revelado con reveladores ácidos, sino que puede ser revelado
25 también con reveladores alcalinos, Las tonalidades conseguidas, son por lo general pardo claras hasta pardo amarillentas.

30 Los compuestos diazoicos conforme a la fórmula III, cuya intensidad de copulación es menor, pueden hallar también aplicación para la fabricación de material de diazotipia del denominado de dos componentes. Según la clase de componente de copulación empleada jun

322947



1 to con ellos y que, como es sabido, debe ser menos activa copulati-
vamente, se pueden conseguir tonalidades distintas en el revelado por
medio de vapor de amoniaco.

5 En los ejemplos siguientes, la relación entre partes volume-
tricas y partes en peso, es de c.c.: g.

Ejemplo 1º

10 Un papel en bruto apropiado para la obtención de material de
diazotipia, provisto ya de una mano previa de ácido silícico coloi-
dal y acetato de polivinilo, fue tratado por el lado provisto de di-
cha mano, con una solución que, en 1000 partes volumétricas de agua,
contenia:

- 5,0 partes en peso de ácido cítrico
- 36,0 " naftalin-1,3,6-trisulfonato sódico
- 0,5 " saponina

15 500 partes volumétricas de isopropanol

26,0 partes en peso del compuesto diazoico a partir de l-
amino-4-metilbenzilamino-3-trifluorometilbenzol, como
fluoruro de boro.

20 Una vez seca la solución aplicada, se expuso el papel sensi-
bilizado bajo un negativo transparente, y se reveló con una solución
que, en 1000 partes volumétricas de agua, contenía:

- 3,0 partes en peso de floroglucina
- 96,0 " tricitrato sódico
- 24,2 " benzoato sódico
- 19,7 " ácido adípico
- 57,0 " sal común
- 2,0 " ácido alcoholnaftalinsulfónico, por

25 ejemplo, el producto obtenible en el mercado bajo la
marca registrada "Nekal A".

30 El valor pH del revelador es 6. Se obtuvieron imágenes par-

322947

11



1 das sobre fondo blanco.

Si en la solución sensibilizadora se emplea, en lugar del compuesto diazónico más arriba utilizado, el compuesto diazoico constituido por 1-amino-4-metilbenzilamino-3-metilbenzol, se obtienen imágenes violetas sobre fondo blanco. Ahora bien, después de aplicado el revelador, se formó el colorante de copulación violeta bastante más lentamente que cuando se emplea el material de diazotipia conforme al invento.

Ejemplo 2º

10 Un papel transparente, recubierto por una cara con una capa de acetato de celulosa parcialmente saponificado, fue provisto, por la cara previamente tratada, con una mano de la solución sensibilizante descrita en el ejemplo 1º, después de secado se expuso debajo de un negativo de rayas, y se trató de la manera descrita en el ejemplo 1º. Se obtuvieron rayas de color rojo pardo, con buen poder cubridor. También aquí se formó el colorante muy rápidamente después -
15 de aplicado el revelador.

Ejemplo 3º

20 Un papel en bruto, sin ninguna capa previa y apropiado como portador de capa para la fabricación de material de diazotipia, fue dado con una mano de una solución que, en 1000 partes volumétricas de agua, contenía:

5,0 partes en peso de ácido cítrico
36,0 " naftalin-1,3,6-trisulfonato sódico.
25 dico.

50,0 partes volumétricas de isopropanol

25,0 " triglicol

1,0 partes en peso de saponina

25,0 " del compuesto diazoico a partir de 1-amino-4-piperidino-3-trifluorometilbenzol, como fluoruro de boro.
30

322947 11



1 Después de seca la solución aplicada, se expuso el papel en -
bruto sensibilizado bajo un negativo de rayas transparente, y se re-
veló con una solución que, en 1000 partes volumétricas de agua, con-
tenia:

5	57,0		partes en peso de adipato potásico
	23,0	""	benzoato sódico
	1,0	""	ácido adípico
	5,0	""	tiourea
	5,0	""	azúcar de caña
10	6,5	""	floroglucina
	4,0	""	resorcina
	2,0	""	ácido alcoholnaftalinsulfónico, por -

ejemplo, el producto obtenible en el mercado bajo la marca registrada "Nekal A".

15 siendo el valor pH de dicha solución igual a 6,3.

Se obtuvieron copias con líneas de color pardo rojizo sobre fondo blanco. Si se revela el papel sensibilizado con una solución - que, en 1000 partes volumétricas de agua, contiene:

	20,0		partes en peso de borax
20	20,0	""	trifosfato sódico
	40,0	""	tricitrato sódico
	6,0	""	resorcina
	6,0	""	floroglucina
	30,0	""	tiourea
25	2,0	""	ácido alcoholnaftalinsulfónico, por -

ejemplo, el producto obtenible en el mercado bajo la marca registrada "Nekal A".

entonces se obtienen copias en color pardo neutro sobre fondo blanco.

30 Empleando el compuesto diazoico a base de 1-amino-4-morfolino -3-trifluorometilbenzol como sustancia fotosensible en la misma capa



1 copiativa del papel de diazotipia, se obtuvieron, en las mismas condiciones y con ambos reveladores anteriormente citados, copias de color tirando más a amarillo.

Ejemplo 4º

5 Un papel en bruto para diazotipia, del tipo descrito en el ejemplo 1º y ya tratado previamente, recibió en la cara ya tratada una mano de una solución que, en 1000 partes volumétricas de agua, contenía:

- 40,0 partes en peso de ácido cítrico
- 10 40,0 " tiourea
- 26,0 " 7-hidroxinaftimidazol
- 50,0 partes volumétricas de isopropanol
- 25,0 " triglicol
- 20,0 " ácido acético glacial
- 15 38,5 partes en peso del compuesto diazoico a partir de 1-amino-4-pirrolidino-3-trifluorometilbenzol, como sal doble de cloruro de cinc.

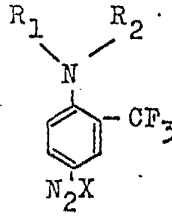
Después de seca la solución aplicada, se expuso el papel sensibilizado debajo de un negativo de rayas transparente, y se reveló con vapor de amoníaco. Se obtuvieron copias con líneas de color pardo rojizo sobre fondo blanco.

El esquema adjunto presente algunos representantes de los compuestos diazoicos correspondientes a la fórmula III.





ESQUEMA DE FORMULAS



322947

$ \begin{array}{c} R_1 \quad R_2 \\ \diagdown \quad / \\ N \end{array} $	X	Punto de fusión del correspondiente nitrocompuesto
$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ CH_3 \end{array} $	Cl $\frac{ZnCl_2}{2}$, Cl $\frac{CdCl_2}{2}$	48° C
$ \begin{array}{c} C_2H_5 \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{array} $	Cl $\frac{CdCl_2}{2}$	45° C
$ \begin{array}{c} C_4H_9 \text{ n} \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ C_4H_9 \text{ n} \end{array} $	Cl $\frac{ZnCl_2}{2}$	01
$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array} $	BF ₄	62-63° C
$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ CH_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	BF ₄	76° C
$ \begin{array}{c} C_2H_4OH \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ CH_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	Cl $\frac{ZnCl_2}{2}$	01
$ \begin{array}{c} H \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ N \end{array} $	BF ₄	111° C
$ \begin{array}{c} H \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ N \end{array} $	BF ₄	51° C
$ \begin{array}{c} H \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ N \end{array} $	Cl $\frac{ZnCl_2}{2}$	93° C
$ \begin{array}{c} H \quad N - CH_3 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} $	Cl . ZnCl ₂ . HCl	59° C
$ \begin{array}{c} H \quad N - COCH_3 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} $	Cl . ZnCl ₂	160° C (Punto de fusión del correspondiente aminocompuesto)

322947-4 AGO.



1

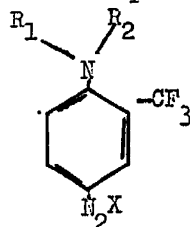
En resumen la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

-REIVINDICACIONES-

3

1. Procedimiento para obtener un material de diazotipia con capa fotosensible de uno o dos componentes, en el cual se cubre a un soporte con una solución que contiene un compuesto diazotico fotosensible, secándose la capa aplicada, caracterizado porque se cubre con una solución que contiene como compuesto diazotico fotosensible de la fórmula general:

10



15

en la cual R_1 y R_2 son grupos de alquilo, aralcohilo o cicloalcohilo, que pueda ser sustituido o sin sustituir, o bien forman con el átomo de nitrógeno con que estan combinados un resto heterociclico y X es un anión.

20

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN MATERIAL DE DIAZOTIPIA CON CAPA FOTOSENSIBLE DE UNO O DOS COMPONENTES".

25

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de once páginas mecanografiadas.

Madrid, 11 enero 1.966

BERNARDO UNGRIA
P.P.

30