

324091

11



P.- 31.136

B.O. 3964 HBr.

324091

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

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:

"PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN MATERIAL PARA DIAZOTIPIA"

=====

La presente invención se refiere a compuestos diazo de un tipo nuevo, y a materiales para diazotipia manufacturados con estos compuestos diazo. Estos materiales para diazotipia pueden ser los llamados materiales de un
5 componente para diazotipia, que se revelan con un líquido que contiene un componente de copulación azoica; los llamados materiales de dos componentes para diazotipia, que se revelan con ayuda de vapor de amoníaco; o materiales para diazotipia que se pueden revelar térmicamente.

10

Además de buena sensibilidad a la luz, actividad

324091

11 MAR



adecuada de copulación, y estabilidad razonable, los compuestos diazo para sensibilizar materiales para diazotipia deben tener, en general, un cierto número de otras propiedades, siendo una muy importante la fotodescomposición con formación de productos que sean completamente o casi completamente incoloros, y que, cuando se exponen a la luz, no muestren nada o casi nada de descoloración, y que no reaccionen de forma activa con los compuestos diazo, formando colorantes.

Desde luego, si el producto de fotodescomposición es manchado, las copias hechas sobre el material para diazotipia muestran también un fondo manchado completamente expuesto. Esto es especialmente enojoso cuando el soporte del material para diazotipia es un papel blanco, o cuando el soporte es transparente y la copia debe servir como elemento intermedio para hacer nuevas copias sobre material para diazotipia.

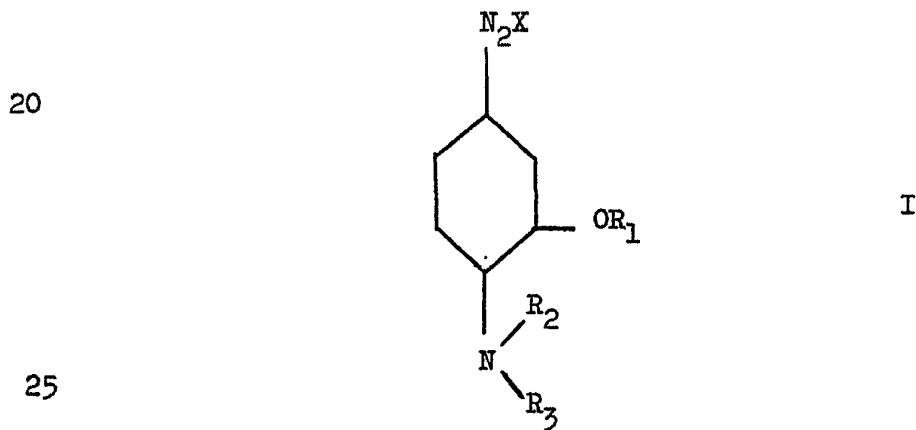
Otra característica enojosa es el amarilleamiento que muestran las copias al envejecer, si el producto de fotodescomposición es manchado cuando se expone a la luz. Cuando el producto de fotodescomposición tiene la propiedad de reaccionar de forma activa (es decir, de ser copulado) con los compuestos diazo, formando colorantes, se forma al revelar una mezcla de colorantes, en aquellas áreas del material para diazotipia en las que el compuesto diazo no ha sido completamente blanqueado. Especialmente, cuando el componente de copulación azoica, que está presente en el material o se añade al material al revelar, produce con el compuesto diazo un colorante azoico oscuro, debido a la reacción del producto de fotodescomposición,



pueden aparecer en dichas áreas unas diferencias de color
inconvenientes, llamadas decoloraciones, lo que significa
que el matiz del fondo nebuloso de las copias no correspon
de al color del colorante azoico en las áreas poco expues
5 tas o no expuestas.

En los últimos años se han empezado a usar com
puestos diazo muy sensibles a la luz, para sensibilizar
materiales para diazotipia. Estos compuestos son princi
palmente compuestos diazo de benceno, que tienen un grupo
10 amino terciario en posición para respecto al grupo diazo,
y un grupo hidroxilo eterificado en posición meta, y qui
zá otro sustituyente, tal como alcoxi, alcoholo o halóge
no, en posición para respecto al grupo hidroxilo eterifi
cado.

15 En la Memoria descriptiva de la Patente británi
ca 867.629 se describen compuestos diazo de fórmula gene
ral:



donde X es un anión, R₁ representa un grupo alcoholo, R₂
representa un grupo alcoholo, y R₃ representa un grupo
alcoholo o aralcoholo.

30 En la Memoria descriptiva de la Patente británi

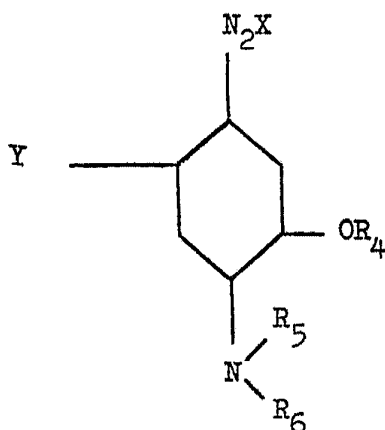
324091

11 M



ca 867.630 se describen compuestos diazo de fórmula general:

5



II

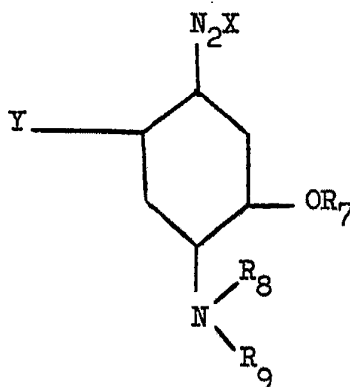
10

donde X es un anión; Y es un átomo de fluor o cloro; R₄ representa un grupo alcoholo de 4 átomos de carbono como máximo, o un grupo aralcoholo de 11 átomos de carbono como máximo; R₅ y R₆ representan sustituyentes del grupo formado por grupos alcoholo, hidroxialcoholo y cloroalcoholo con 4 átomos de carbono como máximo, y grupos aralcoholo, y grupos cloroaralcoholo, sustituidos en el núcleo, con 11 átomos de carbono como máximo; donde R₄, R₅ y R₆, juntos, contienen al menos 6 y como máximo 17 átomos de carbono.

20

En la Memoria descriptiva de la Patente británica 888.598 se describen compuestos diazo de fórmula general:

25



III

30



donde X es un anión; Y es un átomo de hidrógeno o halógeno, o un grupo alcoholo o alcoxi; R₇ representa un grupo alcoholo; R₈ representa un grupo alcoholo con 3 átomos de carbono como máximo; y R₉ representa un grupo ciclohexilo.

5 Los materiales para diazotipia sensibilizados con compuestos diazo según las fórmulas I, II y III tienen gran sensibilidad a la luz. Pueden ser materiales de un componente para diazotipia, así como materiales de dos componentes para diazotipia. Los materiales de un compo-
10 nente para diazotipia, según estas Memorias descriptivas de Patente, suministran copias con imágenes marrones de colorantes azoicos, al revelar con reveladores de floroglucina débilmente alcalinos, y al revelar con reveladores tamponizados de floroglucina débilmente ácidos produ-
15 cen (siempre que el compuesto diazo usado tenga la suficiente actividad de copulación) copias con imágenes más oscuras de colorantes azoico, que incluso se llaman negras en el procedimiento de diazotipia.

20 Sin embargo, el fondo completamente expuesto de las copias está algo manchado.

Además, cuando se exponen durante un tiempo con siderable a la luz del día, o a la luz de lámparas de vapor de mercurio de alta presión que se usan corrientemen-
25 te como fuente de luz para copias en el procedimiento de diazotipia, las copias muestran un amarilleamiento no des preciable, que tiene influencia desfavorable sobre la blancura o claridad de las copias blancas, así como sobre la transmisión de luz en las copias transparentes.

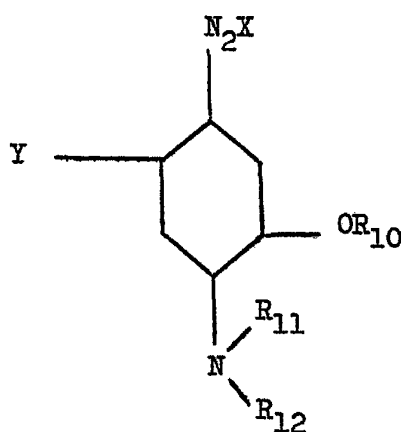
30 En mayor medida que los compuestos diazo según la fórmula I, los compuestos diazo según las fórmulas II

324091



y III, donde Y es un átomo de halógeno, producen productos de fotodescomposición capaces de formar colorantes con compuestos diazo. Cuando las copias hechas sobre materiales para diazotipia, sensibilizados con dichos compuestos diazo según las fórmulas II y III, se revelan con un revelador tamponizado de floroglucina débilmente ácido, estos productos de fotodescomposición participan tan activamente en la formación de colorantes, en las áreas en las que el compuesto diazo no ha sido completamente blanqueado, que en estas áreas se presentan marcadas diferencias de color (decoloración).

En la Memoria descriptiva de la Patente británica 919.037 se describen compuestos diazo de fórmula general:



donde X es un anión; Y es un átomo de hidrógeno o halógeno, o un grupo metilo, alcoxi o fenoxi; R_{10} representa un grupo fenilo, sustituido o no sustituido; y R_{11} y R_{12} representan un sustituyente alcoholilo, cicloalcoholilo o aralcoholilo, ya esté sustituido o no sustituido. R_{11} y R_{12} , junto con el átomo de nitrógeno, pueden formar también un ani-



llo heterocíclico.

Estos compuestos diazo son también muy sensibles a la luz; sin embargo, tienen mayor actividad de copulación que los compuestos según las fórmulas I, II y III, y, por tanto, son más adecuados para su aplicación en materiales de un componente para diazotipia, que se revelan con reveladores tamponizados de floroglucina, débilmente ácidos.

Sin embargo, en comparación con los compuestos diazo, tales como 4-diazo-2,5-dialcoxi-N-benzoflanilina, 4-diazo-2,5-dialcoxidifenilo y 4-diazo-2,5-dialcoxifenil-p-toliltioéter, que antes se usaban en gran escala en los materiales de un componente para diazotipia, a revelar con reveladores de floroglucina débilmente ácidos, su actividad de copulación es más baja, de forma que los materiales para diazotipia sensibilizados con ellos tienen el inconveniente de presentar una velocidad de revelado relativamente baja, que se pone de manifiesto por el hecho de que se necesita un período de tiempo relativamente largo antes de que la imagen se haga suficientemente visible. Igual que los materiales para diazotipia que se han sensibilizado con un compuesto diazo según las fórmulas I, II o III, los materiales de un componente para diazotipia sensibilizados con un compuesto diazo según la fórmula IV producen copias que presentan un fondo completamente expuesto ligeramente manchado, y muestran un amarilleamiento no despreciable cuando se exponen durante un tiempo considerable a la luz del día o a la luz de lámparas de vapor de mercurio de alta presión.

La presente invención se refiere a compuestos

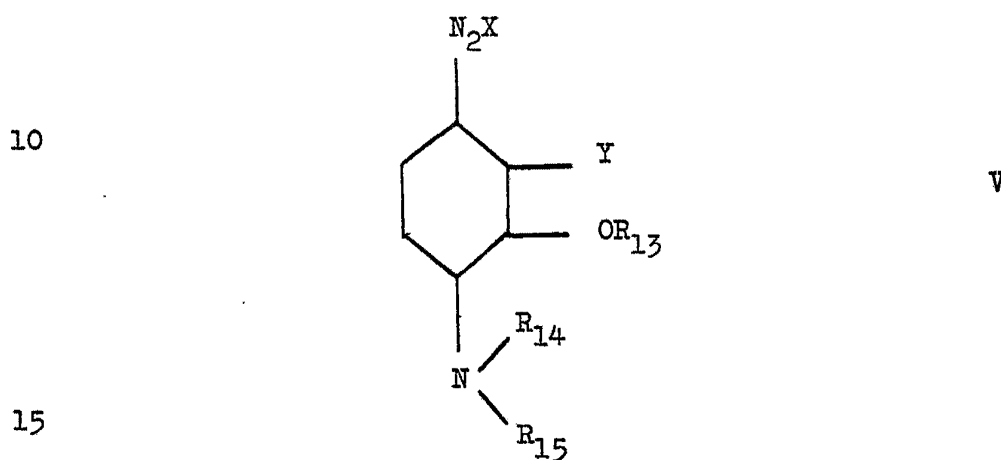
324091

11



diazo de un tipo nuevo, y a materiales para diazotipia fabricados con estos compuestos, materiales que no tienen los inconvenientes antes descritos respecto a los materiales conocidos, o que los tienen en menor grado.

5 Los compuestos diazo según la invención tienen la fórmula general:



donde X representa un anión; Y representa un átomo de halógeno; R₁₃ representa un grupo alcohol, alcohol ramificado, alcohol insaturado, cicloalcohol, aralcohol o arilo; R₁₄ representa un grupo alcohol, alcohol ramificado o aralcohol; y R₁₅ representa un grupo alcohol, alcohol ramificado, aralcohol o cicloalcohol. Los sustituyentes R₁₃, R₁₄ y R₁₅ pueden llevar más sustituyentes.

25 Los compuestos diazo según la invención son muy sensibles a la luz, y con los componentes de copulación azoica corrientemente usados en el procedimiento de diazotipia producen colorantes azoicos tanto de color claro como oscuros. Es sorprendente el hecho de que se blanquean con más claridad y forman productos de fotodescomposición

30



menos reactivos que los de los compuestos diazo según las fórmulas I a IV.

Los materiales para diazotipia sensibilizados con compuestos diazo según la invención tienen mayor velocidad de revelado, y producen copias que tienen un fondo completamente expuesto más claro, y muestran menos amarilleamiento, que los materiales para diazotipia correspondientes sensibilizados con un compuesto diazo según las fórmulas I a IV. Además, las copias hechas sobre material para diazotipia según la invención, que ha sido sensibilizado con un compuesto diazo según la fórmula V, donde R_{13} representa un grupo alcohilo, muestran menos decoloraciones que las copias sobre material para diazotipia sensibilizado con un compuesto diazo correspondiente según las fórmulas I a III.

Lo que sigue es una lista, aunque no completa, de compuestos diazo que se pueden usar con buenos resultados en el material para diazotipia según la invención:

4-diazo-3-fluoro-2-metoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-metoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-bromo-2-metoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-yodo-2-metoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-etoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-n-propoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-n-butoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-isobutoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-(2'-etil)-butoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-(2'-hidroxi)-etoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-(2'-etoxi)etoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-benciloxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-ciclopentoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-aliloxi-N,N-dimetilanilina,

324091



4-diazo-3-bromo-2-fenoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-
cloro-2-metoxi-N,N-dietilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-meto-
xi-N,N-di-n-propilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-metoxi-N,N-
diisobutilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-metoxi-N,N-di-(2'-hi
5 droxietil)-anilina, 4-diazo-3-cloro-2-metoxi-N,N-di-(2'-
acetoxietil)-anilina, 4-diazo-3-cloro-2-metoxi-N,N-di-(2'-
-cloroetil)-anilina, 4-diazo-3-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-
N,N-di-(2'-acetoxietil)-anilina, 4-diazo-3-cloro-2-(4'-
clorofenoxi)-N,N-di-(2'-cloroetil)-anilina, 4-diazo-3-clo
10 ro-2-metoxi-N-metil-N-bencilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-me
toxi-N-etil-N-bencilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-metoxi-N-
n-propil-N-bencilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-metoxi-N-me
til-N-ciclohexilanilina, 4-diazo-3-bromo-2-metoxi-N-metil
-N-ciclohexilanilina, 4-diazo-3-bromo-2-n-propoxi-N-metil
15 -N-ciclohexilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-n-butoxi-N-metil-
N-ciclohexilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-aliloxi-N-metil-N-
ciclohexilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N-
metil-N-ciclohexilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-ciclopentoxi
-N-metil-N-ciclohexilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-benciloxi-
20 -N-metil-N-ciclohexilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-metoxi-N,
N-dibencilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-metoxi-N-bencil-N-ci
clohexilanilina, 4-diazo-3-fluoro-2-metoxi-N-metil-N-ben-
cilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-butoxi-N-metil-N-bencilani-
lina, 4-diazo-3-cloro-2-metoxi-N-etil-N-(2',6'-dicloroben
25 cil)-anilina, 4-diazo-3-cloro-2-etoxi-N-(2'-hidroxietil)-
N-bencilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-metoxi-N-2'-cloroetil-
N-bencilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-metoxi-N-isobutil-N-
bencilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-(2'-etoxietoxi)-N-etil-
N-bencilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-metoxi-N-metil-N-naftil
30 (1)metil anilina, 4-diazo-3-yodo-2-metoxi-N-metil-N-ciclo



hexilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-isobutoxi-N-metil-N-ciclo
hexilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-metoxi-N-etil-N-ciclohexi
lanilina, 4-diazo-3-cloro-2-metoxi-N-metil-N-(4'-metilci-
clohexil)-anilina, 4-diazo-3-fluoro-2-(4'-metilfenoxi)-N,
5 N-dietilanilina, 4-diazo-3-bromo-2-fenoxi-N,N-dimetilani-
lina, 4-diazo-3-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-dimetilanili-
na, 4-diazo-3-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-diisobutilani-
lina, 4-diazo-3-cloro-2-(2',4'-dibromofenoxi)-N,N-dietila-
nilina, 4-diazo-3-yodo-2-(4'-metilfenoxi)-N,N-dimetilani-
10 lina, 4-diazo-3-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N-metil-N-benci-
lanilina, 4-diazo-3-cloro-2-(2'-clorofenoxi)-N-(2'-hidro-
xietil)-N-bencilanilina, 4-diazo-3-cloro-2-(4'-clorofeno-
xi)-N-bencil-N-ciclohexilanilina, y 4-diazo-3-cloro-2-(4'-
clorofenoxi)-N,N-dibencilanilina.

15 Estos compuestos diazo se pueden usar como sa-
les de diazonio, por ejemplo como cloruro o sulfato de
diazonio, o como sal doble con cloruro metálico, tal como
clorocincato, cloromanganato y cloroestannato, como boro-
fluoruro de diazonio, o como arilsulfonato de diazonio.

20 Se pueden aplicar al material para diazotipia
por separado, mezclados entre sí, o en mezcla con compues-
tos diazo de otros tipos. No hay que decir que los mate-
riales para diazotipia según la invención, a medida que
tienen mayor contenido de otro compuesto diazo, presenta-
25 rán en menor grado las ventajas específicas de los compues-
tos diazo según la invención.

30 Con los compuestos diazo según la invención pue-
den sensibilizar los soportes corrientes, tales como papel, pa-
pel vegetal, papel de placa de impresión, papel tela trans-
parente, papel tela opaco, papel sintético, placas metáli-

324091



cas, fibra de vidrio, película de poliéster, y similares. El compuesto diazo puede estar, o no, incorporado en una capa de película hidrófila o hidrófoba.

5 Los compuestos diazo con un grupo dialcoholamino ligero en posición para, y un grupo alcoxi ligero en posición meta, son particularmente adecuados para su aplicación en materiales de dos componentes para diazotipia. Los compuestos diazo que llevan en posición para un grupo dialcoholamino más pesado, un grupo N-alcohol-N-aralcoholamino y un grupo N-alcohol-N-cicloalcoholamino, así como 10 aquellos con grupos alcoxi más pesados, un grupo aralcoholoxi y un grupo ariloxi en posición meta, son especialmente adecuados para su uso en capas de un componente para diazotipia. Los materiales con una capa de un componente 15 para diazotipia son revelados con ayuda de un líquido que contiene un componente de copulación azoica. Este líquido puede ser alcalino o débilmente ácido, y puede estar tamponizado en el pH deseado.

20 Son compuestos diazo muy atractivos, según la invención, aquellos que llevan un átomo de cloro o bromo en posición orto respecto al grupo diazo, y un grupo alcoxi no ramificado, con 4 átomos de carbono como máximo, en posición meta respecto al grupo diazo, y en posición para un grupo N-alcohol-N-ciclohexilamino, en el que el grupo 25 N-alcoholo contiene 3 átomos de carbono como máximo.

El material de un componente para diazotipia sensibilizado con estos compuestos, cuando se revela con los reveladores usuales alcalinos de floroglucina, produce copias con imágenes marrones de colorante azoico, particularmente buenas, es decir, imágenes con el muy deseable 30



color sepia-

Otros compuestos diazo muy atractivos, según la invención, son aquellos que llevan un átomo de cloro o bromo en posición orto respecto al grupo diazo, un grupo fenoxi, sustituido con uno o más átomos de halógeno, en posición meta, y en posición para un grupo dialcoholamino, cuyos grupos alcohol, sustituidos o no sustituidos, llevan 4 átomos de carbono como máximo, cada uno.

Quando se revela con reveladores tamponizados de floroglucina débilmente ácidos, el material para diazotipia sensibilizado con estos compuestos diazo suministra copias con colorantes azoicos que en el procedimiento de diazotipia se llaman de color negro neutro. La velocidad de revelado de tal material es mayor que la de los materiales para diazotipia sensibilizados con los compuestos diazo correspondientes según la fórmula IV. El fondo completamente expuesto de las copias es blanco brillante, y sólo muestra pequeño amarilleamiento cuando se expone a la luz del sol o a la luz de lámpara de mercurio de alta presión; el llamado fondo nebuloso de las copias es un gris neutro fino.

En el material para diazotipia según la invención se pueden usar los agentes auxiliares usuales, por ejemplo ácidos tales como ácido cítrico, ácido tartárico y ácido bórico; estabilizadores tales como ácidos benceno y naftalenosulfónicos, ácido p-fenolsulfónico, y sus sales solubles en agua; sales metálicas tales como cloruro de cinc, cloruro de magnesio, sulfato de níquel y alumbre; materiales que sirven para perfeccionar la velocidad de revelado, tales como glicerina, polietilenglicol, urea,

324091

11



5 tiosinamina, y similares; sustancias que perfeccionan la superficie, tales como dióxido de silicio finamente dividido (coloidal o no coloidal), óxido de aluminio, sulfato bórico, almidón de arroz, etc.; aglutinantes tales como
10 gelatina, goma arábiga, éteres de celulosa, derivados del almidón, polialcohol vínlico; dispersiones de resinas sintéticas, tales como dispersiones de poliacetato de vinilo catiónico, no iónico y aniónico; sustancias que sirven para estabilizar el fondo de las copias, tal como tiourea.

A menudo varía la composición y acidez de los reveladores de floroglucina que se usan en el procedimiento de diazotipia de un componente. A continuación se describen dos reveladores de floroglucina débilmente ácidos,
15 y un revelador de floroglucina débilmente alcalino, que se emplean en la práctica y se usan para revelar, en un cierto número de los ejemplos siguientes.

El revelador A es una solución de 4 g de floroglucina, 0,1 g de acetoacetanilida, 3 ml de sulfato de
20 2-etilhexilo, 15 g de azúcar de remolacha, 2,5 g de ácido benzoico, 14 g de benzoato sódico, y 135 g de formiato sódico, en 1000 ml de agua.

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

25 El revelador B es una solución de 6,5 g de floroglucina, 4 g de resorcina, 10 g de tiourea, 2 g de dibutilnaftalenosulfonato sódico, 14 g de formiato sódico, 22 g de benzoato sódico, 49 g de citrato trisódico (2 aq.), y 1,2 g de ácido cítrico, en 1000 ml de agua.

30 El pH de este líquido es aproximadamente igual



a 6,5.

El revelador C es una solución de 30 g de tiourea, 5,4 g de floroglucina, 6,5 g de resorcina, 1 g de hidroquinonamonosulfonato potásico, 5 g de sorbita, 15 g de azúcar de remolacha, 50 g de tetraborato potásico (5

5

aq.) y 1,5 g de isopropilnaftalenosulfonato sódico, en 1000 ml de agua.

El pH de este líquido es aproximadamente igual a 9,5.

10

Ejemplo 1

A. Una hoja de papel blanco de base, para el procedimiento de diazotipia, de 80 g/m², se sensibiliza con un líquido que contiene 27,3 g de la sal doble cloruro estánnico, cloruro de 4-N-metil-N-bencilamino-3-metoxi

15

-2-clorobencenodiazonio; 5 g de ácido tartárico, 30 ml de dispersión acuosa de poliacetato de vinilo (Vinnapas H.60, de Wacker-Chemie G.m.b.H., Munich, Alemania); y 1000 ml de agua; y se seca.

20

B. Otra hoja de papel blanco de base, para el procedimiento de diazotipia, de 80 g/m², se sensibiliza con un líquido que contiene 23,7 g de la sal doble cloruro de cinc, cloruro de 4-N-metil-N-bencilamino-3-metoxi-6-clorobencenodiazonio; 5 g de ácido tartárico; 30 ml de dispersión acuosa de poliacetato de vinilo (Vinnapas H.60);

25

y 1000 ml de agua; y se seca.

Los dos papeles para diazotipia son muy sensibles a la luz; el papel A para diazotipia tiene mayor velocidad de revelado, y, de todas formas, mejor calidad de mantenimiento que el papel B para diazotipia.

30

324091



Una tira de cada hoja se expone, para obtener imagen, bajo un dibujo transparente a tinta, hasta que se ha blanqueado completamente el compuesto diazo por debajo de las partes del dibujo exentas de imagen. Después se re-
5 velan ambas tiras con el revelador C. Así se obtienen dos copias con imagen marrón sobre fondo blanco. El fondo de la copia A es más blanco que el de la copia B.

Cuando ambas copias se situán a la luz del día, o se exponen a la luz de una lámpara de vapor de mercurio
10 de alta presión, se halla que la copia B muestra un amari-
lleamiento más fuerte que la copia A. Una tira de cada hoja se expone, para obtener imagen, bajo un dibujo sobre papel vegetal, dibujo en el que hay algunas áreas negras
15 dibujadas a tinta china, hasta que se ha blanqueado en gran parte el compuesto diazo, por debajo de las partes del dibujo exentas de imagen. Las tiras se revelan con el revelador B. La copia A es revelada más rápidamente. Am-
20 bas copias muestran una imagen negra sobre fondo nebuloso. El fondo de la copia A es gris; el fondo de la copia B no es gris, sino marrón rojizo, lo que es debido a la reactividad del producto de fotodescomposición.

El compuesto diazo según la invención usado en el ejemplo se preparó de la siguiente forma: se convirtió
2,3-dicloronitrobenceno, con metanolato sódico, en 3-clo-
25 ro-2-metoxinitrobenceno. El grupo nitro de este último compuesto se redujo a grupo amino. Se tosiló el grupo ami-
no. El producto así obtenido se nitró a 4-nitro-3-cloro-2-
-metoxi-N-tosilanilina, que se metiló, saponificó y benci-
30 ló. A partir del 4-N-metil-N-bencilamino-3-metoxi-2-clo-
ronitrobenceno así preparado, se obtuvo el cloroestannato

324091

11



de diazonio, por reducción y diazotación de la manera usual.

Ejemplo 2

5 A. Una hoja de papel blanco de base, para el procedimiento de diazotipia, de 80 g/m^2 , se sensibiliza con un líquido que contiene 25 g de la sal doble cloruro de cinc, cloruro de 4-dimetilamino-3-(4'-clorofenoxi)-2-clorobencenodiazonio; 5 g de ácido cítrico; 0,2 g de sapo
10 nina; y 1000 ml de agua; y se seca.

 B. Otra hoja de papel blanco de base, para el procedimiento de diazotipia, de 80 g/m^2 , se sensibiliza con un líquido que contiene 25 g de la sal doble cloruro de cinc, cloruro de 4-dimetilamino-3-(4'-clorofenoxi)-6-
15 clorobencenodiazonio; 5 g de ácido cítrico; 0,2 g de sapo
 nina; y 1000 ml de agua; y se seca.

 Ambos papeles para diazotipia son muy sensibles a la luz. El papel A para diazotipia se revela más rápida
20 mente que el papel diazo B, y, de todas formas, tiene ma-
 yor calidad de mantenimiento.

 Una tira de cada hoja se expone, para obtener imagen, bajo un dibujo transparente a tinta, hasta que se
 ha blanqueado completamente el compuesto diazo por debajo de las partes del dibujo exentas de imagen, y luego se re-
25 velan con el revelador B. Las copias así obtenidas mues-
 tran una imagen negra sobre fondo blanco. El fondo de la copia A es más blanco que el de la copia B, y, además,
 muestra menos amarilleamiento cuando se exponen las copias a la luz del día o a la luz de una lámpara de vapor de
30 mercurio de alta presión.



El compuesto diazo según la presente invención usado en el ejemplo se preparó de la siguiente forma: con 4-clorofenol e hidróxido potásico, se convirtió 2,3-dicloronitrobenceno en 3-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-nitrobenceno. Su grupo nitro se redujo a grupo amino. Se tosiló el grupo amino. El producto así obtenido se nitró, formando 4-nitro-3-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N-tosilanilina, que se metiló, saponificó y volvió a metilar. A partir del 4-dimetilamino-3-(4'-clorofenoxi)-2-cloronitrobenceno así preparado se obtuvo el clorocincato de diazonio, por reducción y diazotación de la manera usual.

Ejemplo 3

Un papel blanco de base, para el procedimiento de diazotipia, de 80 g/m², tratado previamente con sílice no coloidal, se sensibiliza con una solución que contiene 17 g de la sal doble cloruro estánnico, cloruro de 4-dimetilamino-3-metoxi-2-clorobencenodiazonio; 30 g de ácido cítrico; 10 g de tiourea; 10 g de la etanolamida del ácido 2-hidroxinaftaleno-3-carboxílico; 20 g de cafeína; 0,2 g de saponina; y 1000 ml de agua; y se seca.

El papel de dos componentes para diazotipia así obtenido contiene aproximadamente 0,4 milimoles de compuesto diazo por m² de superficie sensibilizada. Una hoja de este papel se expone, para obtener imagen, debajo de un dibujo transparente a tinta, hasta que se ha blanqueado completamente el compuesto diazo por debajo de las partes del dibujo exentas de imagen; y se revela luego con vapor de amoníaco.

La copia muestra una imagen azul-violeta sobre

324091

11 MAR



fondo blanco brillante.

El compuesto diazo usado en el ejemplo se preparó de la siguiente forma: se metiló, luego se saponificó, y se volvió a metilar 4-nitro-3-cloro-2-metoxi-N-tosilani
5 lina. A partir del 4-dimetilamino-3-metoxi-2-cloronitro-benceno así preparado, se obtuvo el cloroestannato de diazonio, de la manera usual, por reducción y diazotación.

Ejemplo 4

10 Un papel blanco de base para el procedimiento de diazotipia, de 80 g/m², es revestido con una capa de aproximadamente 4 g/m² de oxalato de di(hexadecilamonio).

Esta capa es sensibilizada con una solución que contiene 9,6 g de la sal doble cloruro de cinc, cloruro
15 de 4-di-(2-cloroetil)-amino-3-metoxi-2-clorobencenodiazonio; 30 g de ácido oxálico, 2 aq.; 20 g de 2,3-dihidroxi-naftaleno-6-sulfonato sódico; 20 g de polialcohol vinílico (Rhodoviol 4/20 P, de Rhône-Poulenc, S.A., Paris, Fran
cia); 0,5 g de sulfato de alcohol láurico técnico; y 1000
20 ml de agua; y se seca.

El papel para diazotipia así obtenido, que se puede revelar por calor, se expone, para obtener imagen, debajo de un dibujo transparente a tinta, hasta que se ha blanqueado completamente el compuesto diazo por debajo de
25 las partes del dibujo exentas de imagen, y luego se revela, guiándolo por un rodillo calentado, cuya temperatura superficial es de aproximadamente 150°C.

La copia muestra una imagen violeta sobre fondo blanco.

30 El compuesto diazo usado en este ejemplo se pre



paró de la siguiente forma: se hizo reaccionar 3-cloro-2-metoxianilina con epoxietano. Los grupos OH de la 3-cloro-2-metoxi-N,N-di-(2'-hidroxietil)-anilina así obtenida se reemplazaron por átomos de Cl, con ayuda de PCl_5 . Se nitró la 3-cloro-2-metoxi-N,N-di-(2'-cloroetil)-anilina, y a partir del compuesto nitro se obtuvo la sal de diazonio, de la manera usual, por reducción y diazotación.

Ejemplo 5

Un papel blanco de base, para el procedimiento de diazotipia, de 80 g/m^2 , se sensibiliza con una solución que contiene 30 g de la sal doble cloruro estánnico, cloruro de 4-N-metil-N-ciclohexilamino-3-metoxi-2-clorobencenodiazonio; 5 g de ácido tartárico; 30 ml de dispersión acuosa de poliacetato de vinilo (Vinnapas H.60); en 1000 ml de agua; y se seca.

El material de un componente para diazotipia así obtenido contiene aproximadamente 0,45 milimoles de compuesto diazo por m^2 de superficie sensibilizada. Una hoja de este material se expone, para obtener imagen, bajo un dibujo a lápiz sobre papel vegetal, hasta que se ha blanqueado en gran parte el compuesto diazo por debajo de las partes del dibujo exentas de imagen, tras lo cual se revela la hoja con el revelador C.

La copia muestra una imagen de color sepia-marrón sobre fondo blanco nebuloso.

Si el líquido sensibilizador antes mencionado hubiera contenido, en vez de dicho compuesto, una cantidad equivalente del compuesto diazo correspondiente con un sustituyente 6-cloro, el papel para diazotipia así obtenido

324091

11 M



se habría revelado más lentamente, se habría blanqueado con menor blancura, y habría dado copias con marcadas decoloraciones en el fondo parcialmente expuesto.

5 El compuesto diazo usado en el ejemplo se preparó de la siguiente forma: se ciclohexiló 3-cloro-2-metoxi-N-metilanilina, y luego se nitró. A partir de la 4-nitro-3-cloro-2-metoxi-N-metil-N-ciclohexilanilina así preparada, se obtuvo la sal de diazonio, de la manera usual, por reducción y diazotación.

10

Ejemplo 6

Un papel blanco de 150 g/m², revestido por un lado con una capa de película de acetato de celulosa (aproximadamente 50% en peso de ácido acético combinado),
15 de un espesor de aproximadamente 10 micras, capa que se había fijado en el papel mediante un adhesivo, y que se había desacilado hasta una profundidad de aproximadamente 4 micras, hasta un contenido de acetilo, calculado como ácido acético combinado, de aproximadamente 20% en peso
20 (que corresponde a un número medio de grupos acilo por unidad de glucosa del acetato de celulosa, igual a 0,7), se impregna, por el lado desacilado de la capa de acetato de celulosa, con la siguiente solución: 20 g de la sal doble cloruro de cinc, cloruro de 4-N-metil-N-bencilamino-3-n-butoxi-2-clorobencenodiazonio; 4 g de ácido tartárico; 2 g de goma arábiga, 250 ml de etanol (96%); y 750
25 ml de agua; y se seca.

El material para diazotipia así obtenido es muy sensible a la luz. Una hoja de este material se expone,
30 para obtener imagen, bajo un dibujo transparente a tinta,

324091



hasta que se ha blanqueado completamente el compuesto diazo por debajo de las partes del dibujo exentas de imagen, y luego se revela con el revelador A.

5 La copia muestra una imagen negra sobre fondo blanco brillante.

El compuesto diazo usado en el ejemplo se preparó de la siguiente forma: se convirtió 2,3-dicloronitrobenzoceno en 3-cloro-2-n-butoxinitrobenzoceno. El grupo nitro se redujo a grupo amino, que luego se tosiló. El producto así obtenido se nitró, metiló y saponificó, formando 4-nitro-3-cloro-2-n-butoxi-N-metilanilina. Se benciló este compuesto. A partir de la 4-nitro-3-cloro-2-n-butoxi-N-metil-N-bencilanilina, se obtuvo la sal de diazonio, de la manera usual, por reducción y diazotación.

15

Ejemplo 7

Un papel blanco de base, para el procedimiento de diazotipia, de 80 g/m², se sensibiliza con una solución que contiene 30 g de la sal doble cloruro de cinc, cloruro de 4-di-(2'-acetoxietil)-amino-3-(4'-clorofenoxi)-2-clorobencenodiazonio; 5 g de ácido tartárico; 30 ml de dispersión acuosa de poliacetato de vinilo (Vinnapas H.60); en 1000 ml de agua; y se secó.

25 Una hoja del papel para diazotipia así obtenido se expone, para obtener imagen, bajo un dibujo transparente a tinta, hasta que se ha blanqueado completamente el compuesto diazo por debajo de las partes del dibujo exentas de imagen, y luego se revela con el revelador B.

30 La copia muestra una imagen violeta-negra sobre fondo blanco brillante.

324091

11



Si el líquido sensibilizador antes mencionado hubiera contenido una cantidad equivalente del compuesto correspondiente con un sustituyente 6-cloro, el papel para diazotipia así obtenido se habría revelado algo más lentamente, se habría blanqueado con una mancha algo más pronunciada, y habría dado copias que muestran un amarilleamiento más fuerte cuando se exponen a la luz del día.

El compuesto diazo usado en el ejemplo se preparó de la siguiente forma: se convirtió 2,3-dicloronitrobenzeno en 3-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-nitrobenzeno. El grupo nitro se redujo a grupo amino, que se convirtió con epoxietano en un grupo di-(2'-hidroxietil)-amino, a partir del cual se obtuvo un grupo bis-(2'-acetoxietil)-amino, por reacción con anhídrido acético. Se nitró el producto así preparado. A partir de la 4-nitro-3-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-di-(2'-acetoxietil)-anilina así formada, se preparó la sal de diazonio, de la manera normal, por reducción y diazotación.

Ejemplo 8

Una placa de papel para impresión en offset se sensibiliza con un líquido que contiene 25 g de la sal doble cloruro de cinc, cloruro de 4-N-metil-N-bencilamino-3-(4'-clorofenoxi)-2-clorobencenodiazonio; 100 ml de etanol; y 900 ml de agua; y se seca.

La placa de impresión planográfica, sensible a la luz, así obtenida, se expone bajo un original negativo, hasta que se ha blanqueado completamente el compuesto diazo por debajo de las partes del original exentas de imagen, y luego se revela por frotamiento del lado sensible



a la luz de la placa, con una solución que contiene 200 g de 2-acetoacetaminonaftaleno-6,8-disulfonato sódico en 1000 ml de agua.

Tras el revelado, la placa es esponjada con agua.

5 Muestra una imagen blanca sobre fondo amarillo. Se dispone la placa en una máquina de imprimir en offset. A partir de ella se pueden hacer al menos 100 impresiones positivas buenas en offset.

10 El compuesto diazo usado en el ejemplo se preparó de la siguiente forma: se tosilo, nitró, y metiló 3-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-anilina. Tras saponificación del grupo tosilamino, se benciló la 4-nitro-3-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N-metilanilina obtenida. A partir de la 4-nitro-3-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N-metil-N-bencilanilina se obtuvo la sal de diazonio, de la manera usual, por
15 reducción y diazotación.

Ejemplo 9

20 Una película de politereftalato de etileno, revestida por un lado con una capa de acetato/butirato de celulosa, se impregnó con una solución que contenía 35 g de la sal doble cloruro estánnico, cloruro de 4-dimetilamino-3-metoxi-2-bromobenzenodiazonio; 30 g de ácido tartárico; 5 g de ácido bórico; 30 g de tiourea; 20 g de la
25 amida del ácido beta-resorcílico; y 1000 ml de metilglicol; y se secó.

El material para diazotipia, transparente y dimensionalmente estable, así obtenido, es muy sensible a la luz. Una hoja de este material se expone, para obtener
30 imagen, y se revela como en el Ejemplo 3. La copia muestra

324091

11 M



una imagen amarilla sobre fondo transparente.

El compuesto diazo usado en el ejemplo se preparó de la siguiente forma: se convirtió 2-cloro-1,3-dinitrobenzoceno en 2-metoxi-1,3-dinitrobenzoceno, tras lo cual se redujo uno de los grupos nitro. El grupo amino así introducido se reemplazó por un átomo de bromo, por diazotación y reacción de Sandmeyer. Se redujo, tosiló, nitró y metiló el 3-bromo-2-metoxinitrobenzoceno. Se saponificó el grupo tosilamino, y se metiló el compuesto así obtenido. A partir del 4-dimetilamino-3-metoxi-2-bromonitrobenzoceno, se obtuvo la sal de diazonio, de la forma usual, por reducción y diazotación.

Ejemplo 10

Un papel vegetal natural, con apresto, de 80 g/m², se sensibiliza con un líquido que contiene 19,5 g de la sal doble cloruro estánnico, cloruro de 4-dimetilamino-3-(2'-etoxietoxi)-2-clorobenzenodiazonio; 20 g de ácido tartárico; 10 ml de ácido clorhídrico (densidad, 1,19); 20 g de 4-morfolinometil-3,5-dimetilfenol; 200 ml de etanol (96%); y 800 ml de agua; y se seca.

Una hoja del material transparente así obtenido, muy sensible a la luz, se expone para obtener imagen, y se revela igual que en el ejemplo 9. La copia obtenida es eminentemente adecuada para hacer más copias sobre material para diazotipia.

El compuesto diazo usado en el ejemplo se preparó de la siguiente forma: se convirtió 2,3-dicloronitrobenzoceno en 3-cloro-2-(2'-etoxietoxi)-nitrobenzoceno, por reacción con 2-etoxietanolato sódico. El grupo nitro se



redujo a grupo amino, y el grupo amino se dimetiló. Se ni
tró la 3-cloro-2-(2'-etoxietoxi)-N,N-dimetilanilina así
obtenida. A partir del compuesto nitro, se obtuvo la sal
diazonio de la forma usual, por reducción y diazotación.

5

Ejemplo 11

Un papel vegetal natural, con apresto, de 80
g/m², se sensibiliza con una solución que contiene 35 g de
la sal doble cloruro estánnico, cloruro de 4-dimetilamino
10 -3-aliloxi-2-clorobencenodiazonio; 5 g de ácido tartárico;
300 ml de etanol (96%); y 700 ml de agua; y se seca.

Una hoja del papel transparente, muy sensible a
la luz, se expone para obtener imagen, debajo de un dibu-
jo transparente a tinta, hasta que se ha blanqueado com-
15 pletamente el compuesto diazo por debajo de las partes del
dibujo exentas de imagen, y luego se revela con el revela-
dor C.

La copia muestra una imagen marrón sobre fondo
claro, y es adecuada para hacer más copias sobre material
20 para diazotipia.

El compuesto diazo usado en el ejemplo se pre-
paró de la siguiente forma: se deseterificó 3-cloro-2-me-
toxinitrobenceno, formando 3-cloro-2-hidroxinitrobenceno,
que se convirtió en 3-cloro-2-aliloxinitrobenceno, por
25 reacción con bromuro de alilo. Se redujo el grupo nitro
de este compuesto, y se dimetiló el grupo amino obtenido.
Se nitró el 4-dimetilamino-3-aliloxi-2-clorobenceno a
4-dimetilamino-3-aliloxi-2-cloronitrobenceno. Se redujo
el producto así obtenido, y a partir del compuesto amino
30 se obtuvo la sal de diazonio, de la manera usual.

324091

11



Ejemplo 12

Un papel blanco de base para el procedimiento de diazotipia, de 60 g/m², se sensibiliza con una solución que contiene 35 g de la sal doble cloruro de cinc, cloruro de 4-dimetilamino-3-benciloxi-2-clorobencenodiazonio; 5 g de ácido tartárico; 30 ml de dispersión acuosa de poliacetato de vinilo (Vinnapas H.60); y 1000 ml de agua; y se secó.

Una hoja del papel para diazotipia así obtenido, muy sensible a la luz, se expone para obtener imagen, y se revela igual que en el Ejemplo 11. La copia muestra una imagen marrón sobre fondo blanco brillante.

El compuesto diazo usado en el ejemplo se preparó de la siguiente forma: se convirtió 3-cloro-2-hidroxinitrobenzeno en 3-cloro-2-benciloxinitrobenzeno, por reacción con cloruro de bencilo. Se redujo el grupo nitro de este producto, y se dimetiló el grupo amino así obtenido. Se nitró el 4-dimetilamino-3-benciloxi-2-clorobenceno, formando 4-dimetilamino-3-benciloxi-2-cloronitrobenzeno. Se redujo el producto así obtenido, y a partir del compuesto amino se obtuvo la sal de diazonio, de la manera usual.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, el 12 de Marzo de 1.965, bajo el número 10127/65, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

324091

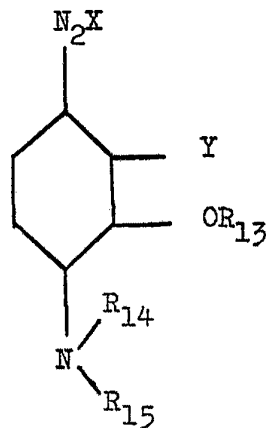
11



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:

- 5 1.- Procedimiento para producir un material para diazotipia, caracterizado porque como compuesto sensible a la luz se usa un compuesto diazo de fórmula general:



- 10 donde X es un anión e Y un átomo de halógeno; R_{13} representa un grupo alcoholo, alcoholo ramificado, alcoholo in saturado, cicloalcoholo, aralcoholo o arilo, sustituidos o no sustituidos; R_{14} representa un grupo alcoholo, alcoholo ramificado o aralcoholo, sustituidos o no sustituidos; y R_{15} representa un grupo alcoholo, alcoholo ramificado, cicloalcoholo o aralcoholo, sustituidos o no sustituidos.
- 15

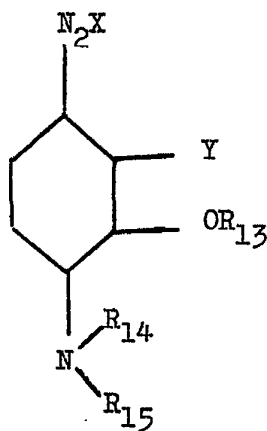
32409111M



2.- Procedimiento para producir un material de un componente para diazotipia, según el punto 1, caracterizado porque como compuesto sensible a la luz se usa un compuesto que tiene la fórmula indicada en el punto 1, donde Y representa un átomo de cloro o bromo, R_{13} representa un grupo alcoholo de 4 átomos de carbono como máximo, R_{14} representa un grupo alcoholo de 3 átomos de carbono como máximo, y R_{15} representa un grupo ciclohexilo.

3.- Procedimiento para producir un material de un componente para diazotipia, según el punto 1, caracterizado porque como compuesto sensible a la luz se usa un compuesto que tiene la fórmula indicada en el punto 1, donde Y representa un átomo de cloro o bromo, R_{13} representa un grupo fenilo que puede estar sustituido con uno o más átomos de halógeno, y R_{14} y R_{15} representan grupos alcoholo de 4 átomos de carbono como máximo.

4.- Procedimiento para producir compuestos de diazonio, caracterizado porque un compuesto que tiene la fórmula general:



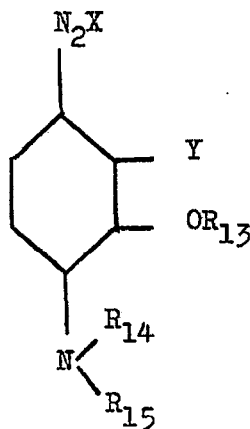
20

donde X es un anión e Y representa un átomo de cloro o



bromo, R_{13} representa un grupo alcohol de 4 átomos de carbono como máximo, R_{14} representa un grupo alcohol de 3 átomos de carbono como máximo, y R_{15} representa un grupo ciclohexilo, se sintetiza por ciclohexilación de 3-cloro- o 3-bromo-2-alcoxi-N-alcoholanilina, seguida por nitración, reducción del compuesto nitro, y diazotación.

5.- Procedimiento para producir compuestos de diazonio, caracterizado porque unos compuestos que tienen la fórmula general:



10 donde X es un anión e Y representa un átomo de cloro o bromo, R_{13} representa un grupo fenilo que puede estar sustituido con uno o más átomos de halógeno, y R_{14} y R_{15} representan grupos alcohol de 4 átomos de carbono como máximo, se sintetiza, convirtiendo 2,3-dicloro- o 2,3-dibromonitrobenzenceno, con fenol, en 3-cloro- (o bromo) -2-fenoxinitrobenzenceno; reduciendo el grupo nitro, seguido por tosificación del grupo amino; nitrando este producto a 4-nitro-3-cloro- (o bromo) -2-fenoxi-N-tosilanilina; alcoholando; saponificando; y volviendo a alcoholar; reduciendo el compuesto nitro; y diazotando.

324091

11 MAR



6.- Procedimiento para producir un material para diazotipia.

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

5 Esta Memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

11 MAR 1906

P. A.

Alberto de Eizaburu
Por Fedon