

324558



P.- 31.137

B.O. 4042 HBr.

324558

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., en
tidad 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, sensibilizados con estos compuestos diazo. Este material para diazotipia puede ser: el llamado material de un com-
5 ponente para diazotipia, que se revela con un líquido que contiene un componente de copulación azoica; el llamado ma-
terial de dos componentes para diazotipia, que se revela con ayuda de vapor de amoníaco, o material para diazoti-
pía que se puede revelar por calor.

10

Además de buena sensibilidad a la luz, y activi



dad adecuada de copulación, los compuestos diazo para sen
sibilizar materiales para diazotipia deben tener buena es
tabilidad, y dar productos incoloros de fotodescomposi-
ción.

5 Desde luego, si el producto de fotodescomposi-
ción es manchado, las copias hechas sobre el material pa-
ra diazotipia muestran también un fondo manchado, comple-
tamente expuesto. Esto es especialmente enojoso cuando el
soporte del material para diazotipia es un papel blanco,
10 o cuando el soporte es transparente, y la copia ha de ser
vir como elemento intermedio para nuevas copias sobre ma-
terial para diazotipia.

En los últimos años se han empezado a usar com-
puestos diazo muy sensibles a la luz, para sensibilizar
15 materiales para diazotipia. Estos compuestos son princi-
palmente compuestos diazo de benceno, que tienen un grupo
amina terciaria en posición para respecto al grupo diazo,
y un grupo hidroxilo eterificado en posición meta, y qui-
zá otro sustituyente, tal como alcoxi, alcoholilo o halógeno,
20 en posición para respecto al grupo hidróxido eterificado.

En la Memoria descriptiva de la Patente británi-
ca 867.629 se describen compuestos diazo de fórmula gene-
ral según la fig. 1, donde X es un anión, R_1 y R_2 repre-
sentan grupos alcoholilo de 4 átomos de carbono como máximo,
25 y R_3 representa un grupo alcoholilo de 4 átomos de carbono
como máximo, o un grupo aralcoholilo de 7 átomos de carbono
como máximo.

En la Memoria descriptiva de la Patente británi-
ca 888.598 se describen compuestos diazo de fórmula gene-
30 ral según la fig. 2, donde X es un anión, Y es un átomo

324558

23



de hidrógeno o de halógeno, o un grupo alcoholo o alcoxi, R_4 representa un grupo alcoholo, R_5 representa un grupo alcoholo de 3 átomos de carbono como máximo, y R_6 representa un grupo ciclohexilo.

5 Los materiales para diazotipia sensibilizados con compuestos diazo según las fórmulas de las figuras 1 y 2 tienen gran sensibilidad a la luz. Pueden ser materia
les de un componente para diazotipia, así como materiales de dos componentes para diazotipia. Cuando está nuevo, es
10 te material para diazotipia proporciona copias con fuertes imágenes de colorante azoico, pero cuando se ha mantenido durante algún tiempo en atmósfera cálida, solo se ob
tienen copias con imágenes desvaídas. Esto es debido a la descomposición del compuesto diazo, por influencia del ca
15 lor. Además, el fondo de las copias, completamente expuesto, está algo manchado.

En la Memoria descriptiva de la Patente británi
ca 919.037 se describen compuestos diazo de fórmula general según la Fig. 3, donde X es un anión, Y es, por ejem
20 plo, un átomo de hidrógeno o de halógeno, o un grupo metilo, alcoxi o fenoxi, R_7 representa un grupo fenilo sustituido o no sustituido, y R_8 y R_9 representan un sustituyente alcoholo, cicloalcoholo o aralcoholo, que puede estar sustituido o no sustituido. R_8 y R_9 , junto con el
25 átomo de nitrógeno, pueden formar también un anillo heterocíclico.

También estos compuestos diazo son muy sensibles a la luz; sin embargo, tienen mayor actividad de copulación que los compuestos según las fórmulas de las figuras 1 y 2, y, por tanto, son más adecuados para su apli
30



cación en materiales de un componente para diazotipia, que se revelan con reveladores de floroglucina tamponizados, débilmente ácidos.

5 Igual que los materiales para diazotipia que se han sensibilizado con un compuesto diazo según las fórmulas de las figuras 1 y 2, los materiales de un componente para diazotipia, sensibilizados con un compuestos diazo según la fórmula de la fig. 3, producen copias cuyo fondo, completamente expuesto, está ligeramente manchado.

10 En la solicitud de Patente holandesa 64.06974 se describen compuestos diazo de la fórmula general de la figura 4, donde



representa un anillo de morfolina, piperazina, piperidina o pirrolidina, mientras que R_{10} y R_{11} representan grupos alcoholilo, aralcoholilo o arilo.

20 El material para diazotipia sensibilizado con tales compuestos diazo se mancha mucho cuando es blanqueado, de manera que las copias producidas con este material muestran un fondo muy manchado.

25 La invención se refiere a compuestos diazo de un tipo nuevo, y a un material para diazotipia, sensibilizado con estos compuestos, que no tiene los inconvenientes antes descritos respecto a los materiales conocidos, o los tiene en menor grado.

30 Los compuestos diazo según la invención tienen la fórmula general según la fig. 5, donde X es un anión,

324558



5 R₁₂ es un grupo alcoholo o alcoholo ramificado, y R₁₃ es un grupo alcoholo, alcoholo ramificado, alcoholo insaturado, cicloalcoholo, aralcoholo o arilo, R₁₄ representa un grupo alcoholo, alcoholo ramificado o aralcoholo, y R₁₅ representa un grupo alcoholo, alcoholo ramificado, cicloalcoholo o aralcoholo. Los sustituyentes R₁₂, R₁₃, R₁₄ y R₁₅ pueden llevar otros sustituyentes.

10 Los compuestos diazo según la invención son muy sensibles a la luz, y producen colorantes azoicos, tanto oscuros como de color claro, con los componentes de copulación azoica corrientemente usados en el procedimiento de diazotipia. Es sorprendente el que sean más estables, y sean blanqueados de manera más brillante, que los compuestos diazo según las fórmulas de las figs. 1, 2, 3 y 4.

15 En consecuencia, los materiales para diazotipia sensibilizados con compuestos diazo según la invención, tienen mejor calidad de mantenimiento o conservación, y producen copias que tienen un fondo completamente expuesto más brillante que el de los materiales correspondientes para diazotipia sensibilizados con un compuesto diazo según
20 las fórmulas de las figs. 1, 2, 3 y 4.

Lo que sigue es una lista, aunque no completa, de los compuestos diazo que se pueden usar con buenos resultados en el material para diazotipia según la invención:
25 4-diazo-3-metiltio-2-metoxi-N, N-dimetilanilina, 4-diazo-3-(2'-hidroxietil)-tio-2-metoxi-N, N-dimetilanilina, 4-diazo-3-etiltio-2-metoxi-N, N-dimetilanilina, 4-diazo-3-isobutiltio-2-metoxi-N, N-dimetilanilina, bis-(2'-diazó-5'-dimetilamino-6'-metoxifenil)-etano-1,2-ditioéter,
30 4-diazo-3-etiltio-2-(2'-etoxietoxi)-N, N-dimetilanilina,



4-diazo-3-etiltio-2-isobutiloxi-N, N-dimetilanilina, 4-diazo-3-etiltio-2-aliloxi-N, N-dimetil-anilina, 4-diazo-3-etiltio-2-ciclopentoxi-N, N-dimetilanilina, 4-diazo-3-etiltio-2-benciloxi-N, N-dimetilanilina, 4-diazo-3-etiltio-2-(4'-clorofenoxi)-N, N-dimetilanilina, 4-diazo-3-etiltio-2-etoxi-N, N-dietilanilina, 4-diazo-3-etiltio-2-n-propoxi-N, N-dietilanilina, 4-diazo-3-etiltio-2-metoxi-N, N-di-(2'-cloroetil)-anilina, 4-diazo-3-etiltio-2-metoxi-N, N-di-(2'-hidroxietil)-anilina, 4-diazo-3-etiltio-2-metoxi-N, N-di-(2'-acetoxietil)-anilina, 4-diazo-3-etiltio-2-(4'-clorofenoxi)-N, N-di-(2'-acetoxietil)-anilina, 4-diazo-3-etiltio-2-metoxi-N, N-di-n-butylanilina, 4-diazo-3-etiltio-2-metoxi-N-metil-N-ciclohexilanilina, 4-diazo-3-etiltio-2-etoxi-N-metil-N-ciclohexilanilina, 4-diazo-3-etiltio-2-etoxi-N-etil-N-ciclohexilanilina, 4-diazo-3-etiltio-2-propoxi-N-metil-N-ciclohexilanilina, 4-diazo-3-etiltio-2-metoxi-N-metil-N-bencilanilina, 4-diazo-3-etiltio-2-n-butoxi-N-metil-N-bencilanilina, 4-diazo-3-etiltio-2-metoxi-N-n-butyl-N-bencilanilina, 4-diazo-3-etiltio-2-metoxi-N-isobutyl-N-bencilanilina, 4-diazo-3-etiltio-2-metoxi-N-etil-N-(2', 6'-diclorobencil)-anilina, 4-diazo-3-etiltio-2-metoxi-N, N-dibencilanilina, 4-diazo-3-etiltio-2-metoxi-N-bencil-N-ciclohexilanilina.

Estos compuestos diazo se pueden usar en forma de sus sales de diazonio, tales como el cloruro y el sulfato; en forma de sales dobles de cloruro y metal, tales como clorocincato, cloromanganato y cloroestannato; o como borofluoruro de diazonio o arilsulfonato de diazonio.

Se pueden aplicar a los materiales para diazotipia individualmente, mezclados entre sí, o mezclados

324558

25 N.



con compuestos diazo de otros tipos. No hay que decir que los materiales para diazotipia según la invención, a medida que tienen mayor contenido de otro compuesto diazo, presentarán en menor grado las ventajas específicas de los compuestos diazo según la invención.

Con los compuestos diazo según la invención se pueden sensibilizar los soportes usuales, tales como papel, papel vegetal, papel transparente, papel tela transparente, papel tela opaco, papel sintético, placas metálicas, fibra de vidrio, película de poliéster, y similares. Los compuestos diazo se pueden incorporar, o no, en una capa de película hidrófila o hidrófuga.

Los compuestos diazo que tienen 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 aquellos con un grupo aralcoholoxi y uno ariloxi en posición meta, son especialmente adecuados para su uso en capas de diazotipia de dos componentes. Los materiales con una capa de diazotipia de un componente son revelados con ayuda de un líquido que contiene un componente de copulacion azoica.

Son compuestos diazo muy atractivos, según la presente invención, aquellos que llevan un grupo alcoholito con 3 átomos de carbono como máximo, en posición orto; un grupo alcoxi no ramificado con 4 átomos de carbono como máximo, en posición meta; y un grupo N-alcohol-N-ciclo



hexilamino, en el que el grupo alcoholico contiene 3 átomos de carbono como máximo, en posición para, respecto al grupo diazo.

5 Los materiales de un componente para diazotipia, sensibilizados con estos compuestos, son muy sensibles a la luz, y tienen buena calidad de mantenimiento, es blanqueado a un blanco brillante, y, por revelado con los reveladores alcalinos usuales de floroglucina, produce copias con imágenes muy oscuras, casi negras, de colorante azoico, copias que muestran muy poco amarilleamiento
10 cuando se exponen a la luz.

En los materiales para diazotipia según la invención se pueden usar los agentes auxiliares usuales, por ejemplo ácidos tales como el ácido cítrico, ácido tár
15 tárico 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 reforzar la velocidad de revelado, tales como glicerina, polietilén
20 glicol, urea, tiosinamina, y similares; agentes mejoradores de la superficie, tales como dióxido de silicio finamente dividido (coloidal o no coloidal), óxido de aluminio, sulfato de borio, almidón de arroz, etc.; aglutinantes tales como
25 gelatina, goma arábiga, éteres de celulosa, derivados de 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, tales como
30 tiourea.



324558

La composición y acidez de los reveladores de floroglucina que se usan en el procedimiento de diazotipia de un componente varían a menudo. A continuación se describen un revelador débilmente ácido de floroglucina, y un revelador débilmente alcalino de floroglucina, que se usan para revelado en los ejemplos siguientes.

El revelador A 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.

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

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

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

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 23,7 g de la sal doble cloruro estánnico, cloruro de 4-N-metil-N-bencilamino-3-metoxi-2-metiltiobencenodiazonio; 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

324558



1000 ml de agua; y se seca.

5 B.- Otra hoja de papel blanco de base, para el procedimiento de diazotipia, de 80 g/m², se sensibiliza con un líquido que contiene 20 g de la sal doble cloruro de cinc, cloruro de 4-N-metil-N-bencilamino-3-metoxibence nodiazonio; 5 g de ácido tartárico, 30 ml de dispersión acuosa de poliacetato de vinilo (Vinnapas H.60); y 1000 ml de agua; y se seca.

10 Ambos papeles para diazotipia son muy sensibles a la luz. El papel A para diazotipia tiene mejor calidad de mantenimiento que el papel B para diazotipia.

15 Una tira de cada hoja se expone para obtener imagen, bajo un dibujo transparente a tinta, hasta que se blanquea completamente el compuesto diazo por debajo de las partes del dibujo exentas de imagen. Después se revelan ambas tiras con el revelador B. Así se obtienen dos copias con una imagen parda sobre fondo blanco. El fondo de la copia A es más blanco que el de la copia B.

20 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-cloro-2-metoxinitrobenceno. El grupo nitro del último compuesto se redujo a grupo amino. Se tosiló el grupo amino. El producto así obtenido fue nitrado a 4-nitro-3-cloro-2-metoxi-N-tosilanilina, que se metiló, saponificó y 25 benciló. El 4-N-metil-N-bencilamino-3-metoxi-2-cloronitrobenceno así preparado se hizo reaccionar con metilmercaptano. A partir del 4-N-metil-N-bencilamino-3-metoxi-2-metiltionitrobenceno se obtuvo el cloroestannato de diazo- 30 nio, de la forma usual, por reducción y diazotación.

324558

23 M



EJEMPLO 2

Una hoja de papel blanco de base, para el procedimiento de diazotipia, de 80 g/m², es sensibilizada con un líquido que contiene 25 g de la sal doble cloruro de cinc, cloruro de 4-dimetilamino-3-(4'-clorofenoxi)-2-etil tiobencenodiazonio; 5 g de ácido cítrico; 0,2 g de saponi na; y 1000 ml de agua; y se seca.

El papel para diazotipia así obtenido es muy sensible a la luz.

Una hoja de este material se expone para obtener imagen, bajo un dibujo transparente a tinta, hasta que se blanquea completamente el compuesto diazo por debajo de las partes del dibujo exentas de imagen, y luego se revela con el revelador A. La copia así obtenida muestra, sobre fondo blanco, una imagen que se llama negra en el procedimiento de diazotipia.

El compuesto diazo 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 fue reducido a grupo amino. Se tosiloó el grupo amino. El producto así obtenido se nitró a 4-nitro-3-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N-tosilanilina, que se metiló, saponificó, y se volvió a metilar. El 4-dimetilamino-3-(4'-clorofenoxi)-2-cloronitrobenceno así preparado se hizo reaccionar con etilmercaptano, y a partir del 4-dimetilamino-3-(4'-clorofenoxi)-2-etiltionitrobenceno se obtuvo el clorocincato de diazonio, de la forma usual, por reducción y diazotación.

EJEMPLO 3

Un papel blanco de base, para el procedimiento



de diazotipia, de 80 g/m², previamente tratado con sili-
ce no coloidal, se sensibiliza con una solución que con-
tiene 20 g de la sal doble cloruroestánnico, cloruro de
4-di-metilamino-3-isobutoxi-2-etiltiobencenodiazonio; 30
5 g de ácido cítrico; 10 g de tiourea; 10 g de la etanolami-
na del ácido 2-hidroxinaftaleno-3-carboxílico, 20 g de ca-
feína; 0,2 g de saponina; y 1000 ml de agua; y se seca.

Una hoja de papel de dos componentes, para dia-
zotipia, así obtenido, se expone para obtener imagen, ba-
10 jo un dibujo transparente a tinta, hasta que se blanquea
completamente el compuesto diazo por debajo de las partes
del dibujo exentas de imagen, y luego se revela con vapor
de amoniaco.

La copia muestra una imagen azul-violeta sobre
15 fondo blanco brillante.

El compuesto diazo usado en el ejemplo se prepa-
ró de la siguiente forma: se convirtió 2,3-dicloronitro-
benceno en 3-cloro-2-isobutoxinitrobenceno. Su grupo nitro
se redujo a grupo amino. El grupo amino se tosiló. El pro-
20 ducto así obtenido se nitró a 4-nitro-3-cloro-2-isobuto-
xi-N-tosilanilina, se metiló, saponificó, y se volvió a
metilar. El 4-dimetilamino-3-isobutoxi-2-cloronitrobenceno
así producido se hizo reaccionar con etilmercaptano, y a
partir del 4-dimetilamino-3-isobutoxi-2-etiltionitrobence-
25 no se obtuvo el cloroestannato de diazonio, de la forma
usual, por reducción y diazotación.

EJEMPLO 4

Un papel blanco de base, para el procedimiento
30 de diazotipia, de 80 g/m², es revestido con una capa de

aproximadamente 4 g/m² de oxalato de di-(hexadecilamonio) finamente dividido.

Esta capa es sensibilizada con una solución que contiene 9,6 g de la sal doble cloruro de cinc, cloruro
5 de 4-dimetilamino-3-metoxi-2-(2'-hidroxietil)-tiobenceno-diazonio; 20 g de ácido oxálico, 2 aq.; 20 g de 2,3-di-hidroxinaftaleno-6-sulfonato sódico; 20 g de polialcohol
vinílico (Rhodoviol 4/20 P, de Rhone-Poulenc S.A., Paris, Francia); 0,5 g de sulfato de alcohol láurico técnico; y
10 1000 ml de agua; y se seca.

El papel para diazotipia así obtenido, que se puede revelar térmicamente, se expone para obtener imagen, bajo un dibujo transparente a tinta, hasta que se blan-
quea completamente el compuesto diazo por debajo de las
15 partes del dibujo exentas de imagen, y luego se revela guiándolo sobre un rodillo calentado, cuya superficie está a una temperatura de aproximadamente 150°C.

La copia presenta una imagen violeta sobre fondo blanco.

20 El compuesto diazo usado en el ejemplo fue preparado de la siguiente forma: se tosizó, nitró, metiló, saponificó y volvió a metilar 3-cloro-2-metoxianilina. El 4-dimetilamino-3-metoxi-2-cloronitrobenceno así preparado se hizo reaccionar con 2-hidroxietilmercaptano. A partir
25 del compuesto nitro así obtenido, se obtuvo la sal de diazonio de la manera usual, por reducción y diazotación.

EJEMPLO 5

Un papel blanco de base, para el procedimiento
30 de diazotipia, de 80 g/m², se sensibiliza con una solu-



ción que contiene 30 g de la sal doble cloruro estánnico, cloruro de 4-N-metil-N-ciclohexilamino-3-metoxi-2-etiltio bencenodiazonio; 5 g de ácido tartárico; 30 ml de dispersión acuosa de poliacetato de vinilo (Vinnapas H.60); en
5 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 m² de superficie sensibilizada. Una hoja de este material se expone para obtener imagen, deba
10 jo de 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 B.

La copia presenta una imagen pardo oscuro-negra
15 sobre fondo pardo gris nebuloso.

Si el líquido sensibilizador antes mencionado hubiera contenido, en vez de dicho compuesto, una cantidad equivalente del compuesto diazo correspondiente, pero sin el sustituyente etiltio-2, el papel de diazotipia así
20 obtenido se habría blanqueado con menos blancura, y habría tenido menor calidad de mantenimiento.

El compuesto diazo usado en el ejemplo se preparó de la siguiente forma: se ciclohexiló, y luego se nitró, 3-cloro-2-metoxi-N-metilanilina. La 4-nitro-3-cloro-
25 2-metoxi-N-metil-N-ciclohexilanilina así preparada se hizo reaccionar con etilmercaptano, y a partir del 4-N-metil-N-ciclohexilamino-3-metoxi-2-etiltionitrobenzeno se obtuvo la sal de diazonio, de la forma usual, por reducción y diazotación.

324558

23 MAR



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) de espesor aproximadamente igual a 10 micras, la cual capa había sido fijada al papel mediante un adhesivo, y había sido desacilada hasta una profundidad de aproximadamente 4 micras, hasta un contenido de acetilo, calculado como ácido acético combinado, aproximadamente igual al 20% en peso (lo que corresponde a un número medio de grupos acilo, por unidad de glucosa del acetato de celulosa, igual a 0,7), es impregnado, por el lado desacilado del acetato de celulosa, con la siguiente solución: 20 g de la sal doble cloruro de cinc, cloruro de 4-N-metil-N-bencilamino-3-metoxi-2-isobutiltiobencenodiazonio; 4 g de ácido tartárico; 2 g de goma arábiga; 250 ml de etanol (96%); y 750 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 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 A.

La copia presenta una imagen negra sobre fondo blanco brillante.

El compuesto diazo usado en el ejemplo se preparó de la siguiente forma; se benciló 4-nitro-3-cloro-2-metoxi-N-metilanilina. La 4-nitro-3-cloro-2-metoxi-N-metil-N-bencilanilina se hizo reaccionar con isobutilmercaptano, y a partir del 4-N-metil-N-bencilamino-3-metoxi-2-isobu-



tiltionitrobenceno se obtuvo la sal de diazonio, de la forma usual, por reducción y diazotación.

EJEMPLO 7

5 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-etiltiobencenodiazonio; 5 g de ácido tartárico; 30 ml
10 de dispersión acuosa de poliacetato de vinilo (Vinnapas H.60); en 1000 ml de agua; y se seca.

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
15 compuesto diazo por debajo de las partes del dibujo exentas de imagen, y luego se revela con el revelador A.

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

Si el líquido sensibilizador antes mencionado
20 hubiera contenido una cantidad equivalente del compuesto correspondiente, pero sin el sustituyente en orto, el papel para diazotipia así obtenido habría tenido peor calidad de mantenimiento, y se habría blanqueado con una mancha algo más pronunciada.

25 El compuesto diazo usado en el ejemplo se preparó de la siguiente forma: se convirtió 2,3-dicloronitrobenceno en 3-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-nitrobenceno. El grupo nitro se redujo a grupo amino, que se convirtió con epoxietano en un grupo di-(2'-hidroxietil)-amino, a partir
30 del cual se obtuvo un grupo bis-(2'-acetoxietil)-amino,

324558

237



con anhídrido acético. Se nitró el producto así preparado. La 4-nitro-3-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-di-(2'-acetoxietil)-anilina así formada se saponificó, luego se hizo reaccionar con etilmercaptano, y se volvió a acetilar. A partir del 4-di-(2'-acetoxietil)-amino-3-(4'-clorofenoxi)-2-etiltionitrobenceno se preparó la sal de diazonio, de la forma usual, 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-metoxi-2-etiltiobencenodiazonio; 100 ml de etanol; 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, frotando el 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.

Después del revelado, se hace que la placa se esponje, con agua. Muestra una imagen blanca sobre fondo amarillo. Se sitúa la placa en una máquina impresora en offset. Se pueden hacer con ella al menos 100 impresiones positivas en offset, de calidad.

El compuesto diazo usado en el ejemplo se preparó de la siguiente forma: se hizo reaccionar 4-N-metil-N-bencilamino-3-metoxi-2-cloronitrobenceno con etilmercap



tano. A partir del producto así obtenido, se obtuvo la sal de diazonio, de la forma usual, por reducción y diazo tación.

EJEMPLO 9

5

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-3-aliloxi-2-etiltiobencenodiazonio; 5 g de ácido tar 10 tárico; 300 ml de etanol (96%); y 700 ml de agua; y se se ca.

15

Una hoja del papel transparente, muy sensible a la luz, 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 luego se revela con el revelador B.

20

La copia muestra una imagen parda sobre fondo brillante y es adecuada para hacer más copias sobre material para diazotipia.

25

El compuesto diazo usado en el ejemplo se preparó de la siguiente forma: se deseterificó 3-cloro-2-metoxinitrobenceno, formando 3-cloro-2-hidroxinitrobenceno que se convirtió en 3-cloro-2-aliloxinitrobenceno, por reacción con bromuro de alilo. Se redujo el grupo nitro de este compuesto, y el grupo amino obtenido se dimetiló. Se nitró la 3-cloro-2-aliloxi-N,N-dimetilanilina, formando 4-dimetilamino-3-aliloxi-2-cloronitrobenceno, que se hizo reaccionar con etilmercaptano. El producto así obtenido 30 se redujo, y a partir del compuesto amino se obtuvo la sal

324558



de diazonio, de la forma usual.

EJEMPLO 10

5 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-etiltiobencenodiazonio; 5 g de ácido tartárico; 30 ml de dispersión acuosa de poli-
10 acetato de vinilo (Vinnapas H.60); y 1000 ml de agua; y se secó.

Una hoja del papel para diazotipia, muy sensible a la luz, así obtenido, se expone, para obtener imagen, y se revela igual que en el Ejemplo 1. La copia muestra una imagen marrón sobre fondo blanco brillante.

15 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.
20 Se nitró la 3-cloro-2-benciloxi-N,N-dimetilanilina, formando 4-dimetilamino-2-benciloxi-2-cloronitrobenzeno, reemplazándose luego el átomo de cloro por un grupo etiltio. Se redujo el producto así obtenido, y a partir del compuesto amino se obtuvo la sal de diazonio, de la forma
25 usual.

EJEMPLO 11

30 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-dimetil-



amino-3-(2'-etoxietoxi)-2-etiltiobencenodiazonio; 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.

5 Una hoja del material transparente, muy sensible a la luz, así obtenido, se expone, para obtener imagen, y se revela igual que en el Ejemplo 3. La copia obtenida muestra una imagen amarillo-parda, sobre fondo brillante, y es eminentemente adecuada para hacer más copias
10 sobre material para diazotipia.

El compuesto diazo usado en el ejemplo se preparó de la siguiente forma: se convirtió 2,3-dicloronitrobenzeno en 3-cloro-2-(2'-etoxietoxi)-nitrobenzeno, por reacción con 2-etoxietanolato. Se redujo el grupo nitro a
15 grupo amino, y el grupo amino se dimetiló. Se nitró la 3-cloro-2-(2'-etoxietoxi)-N,N-dimetilanilina así preparada, y luego se reemplazó el átomo de cloro por un grupo etiltio, por reacción con etilmercaptano. A partir del compuesto nitro se obtuvo la sal de diazonio, de la forma
20 usual, por reducción y diazotación.

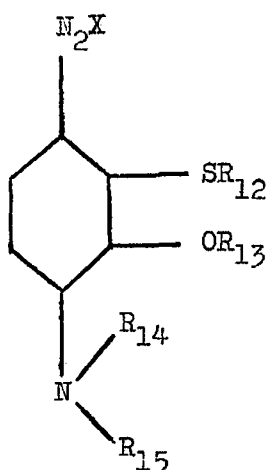
La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 24 de Marzo de 1.965, bajo el número 65-03730, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

25 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 se trata una superficie de un soporte con un líquido que contiene como sustancia fotosensible un compuesto diazo de la fórmula general



10 en la que X es un anión, R_{12} representa un grupo alcohol o alcohol ramificado, sustituidos o no sustituidos; R_{13} representa un grupo alcohol, alcohol ramificado, alcohol insaturado, cicloalcohol, aralcohol o arilo, sustituidos o no sustituidos; R_{14} representa un grupo alcohol, alcohol ramificado o aralcohol, sustituidos o no sustituidos; y R_{15} representa un grupo alcohol, alcohol ramificado, cicloalcohol o aralcohol, sustituidos o no sustituidos.

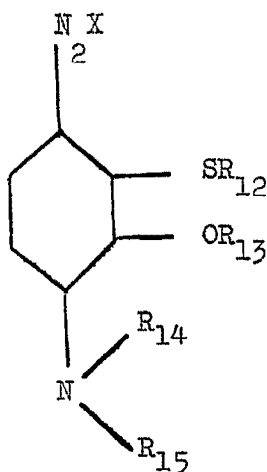
19 2.- Procedimiento para producir un material según el punto 1, caracterizado porque como compuesto sen

324558



sible a la luz se usa un compuesto que tiene la fórmula
 indicada en el punto 1, donde R_{12} representa un grupo al-
 cohilo de 3 átomos de carbono como máximo, R_{13} representa
 un grupo alcoholo de 4 átomos de carbono como máximo, R_{14}
 5 representa un grupo alcoholo de 3 átomos de carbono como
 máximo, y R_{15} representa un grupo ciclohexilo.

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



10 en la que R_{12} representa un grupo alcoholo de 3 átomos de
 carbono como máximo, 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} repre-
 15 senta un grupo ciclohexilo, se sintetiza por ciclohexila-
 ción de 3-cloro-2-alcoxi-N-alcoholanilina, seguida por ni-
 tración, reacción con alcoholmercaptano, reducción del
 grupo nitro, y diazotación.

4.- Procedimiento para producir un material
 para diazotipia.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que



324558

antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

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

30 NOV 1900

Madrid,

P. A.

[Handwritten signature]
Per. [illegible]

324558



FIG. 1

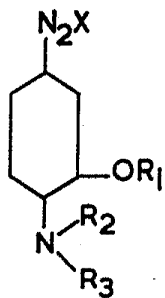


FIG. 2

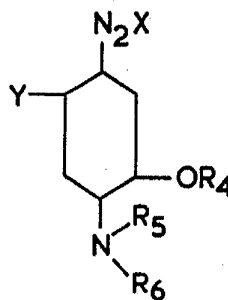


FIG. 3

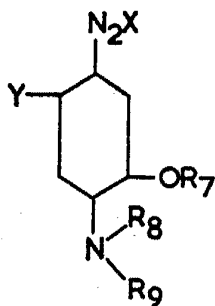


FIG. 4

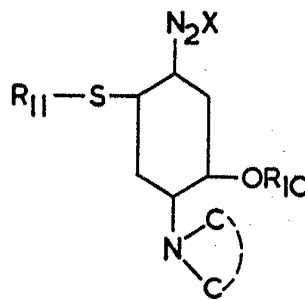
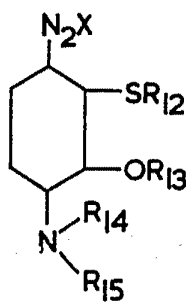


FIG. 5



POOR
QUALITY