

326360

10 S



No. 326.360

326360

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

RESIDENCIA: Postfach 9165 - 6202 WIESBADEN-BIEBRICH

ALEMANIA.-

ENUNCIADO: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL MATERIAL PARA

COPIAS SENSIBLES A LA LUZ".

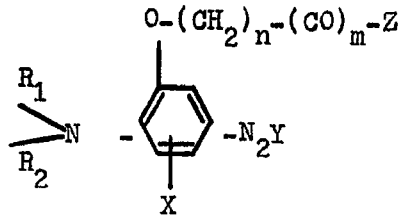
Prioridad: Patente alemana n.º K 56 060 del 8-5-65.
IXa/57b

326360

10



1 El objeto de la patente de introducción nº 304.516 -
 del mismo solicitante, es un material para copias sensibles a
 la luz que, como sustancia fotosensitiva, contiene al menos
 un derivado de la p-fenilendiamina diazotada unilateralmente,
 5 y que está caracterizado porque el derivado corresponde a la
 fórmula general



10

en la que

R₁ es un grupo alcoholo con a lo sumo cuatro átomos de car
 bono,

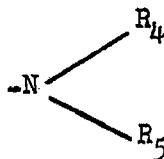
15

R₂ un grupo alcoholo con a lo sumo cuatro átomos de carbono,
 o un grupo aralcoholo con a lo sumo diez átomos de carbo
 no, o en la que

R₁ y R₂, conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están
 ligadas, forman un grupo heterocíclico, que puede llevar
 uno o varios sustituyentes, siendo

20

Z un grupo alcoxi, un grupo alcoxi arilado o un grupo ari-
 loxi, o bien el grupo



25

en el que

R₄ y R₅ son cada uno un grupo alcoholo con a lo sumo cuatro
 átomos de carbono, o bien forman, conjuntamente con el átomo
 de nitrógeno al que están ligadas, un grupo heterocícli-
 co, que puede llevar uno o varios sustituyentes, siendo

30

X hidrógeno, halógeno o el grupo metilo,

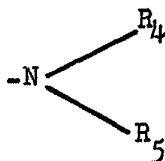
326360

10



1 Y el anión de un ácido,
n un número entero de 1 a 4, y
m igual a 0 ó 1, mientras que la suma
n + m es por lo menos igual a 2.

5 El objeto de la patente nº 304.516 es un material copia
tivo para diazotipia, sensible a la luz y que está caracteri
zado por un derivado de la p-fenilendiamina diazotada unila
teralmente de acuerdo con la fórmula general citada en la pa
tente de introducción No. 304.516, pero en la que Z represen
10 ta un grupo alcohilomercapto o el grupo



en el que

15 R₃ es hidrógeno, un grupo alcohilo con a lo sumo cuatro áto
mos de carbono, un grupo hidroxialcohilo con a lo sumo -
cuatro átomos de carbono, y

R₄ un grupo alcohilo con a lo sumo cuatro átomos de carbono
o un grupo hidroxialcohilo con a lo sumo cuatro átomos -
20 de carbono, mientras que

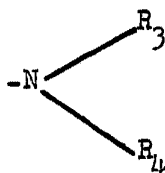
R₃ es hidrógeno o un grupo hidroxialcohilo, en el caso de
que

R₄ represente un grupo alcohilo.

25 El objeto de la presente solicitud es un material copia
tivo para diazotipia, sensible a la luz y que está caracteri
zado por un contenido de un derivado de la p-fenilendiamina -
diazotada unilateralmente conforme a la fórmula general de la
patente de introducción nº 304.516, con n igual a 3 y m igual
a cero, estando en el central de los tres grupos metileno dis
30 puestos entre el átomo del oxígeno de éter situado en el nú-



1 cleo y el radical Z, sustituido un átomo de hidrógeno por un
 grupo hidroxilo, y pudiendo Z significar, además de los gru-
 5 pos mencionados en la patente de introducción nº 304.516, tam-
 bién un grupo alcoholomercapto, un grupo arilomercapto, o bien
 el grupo

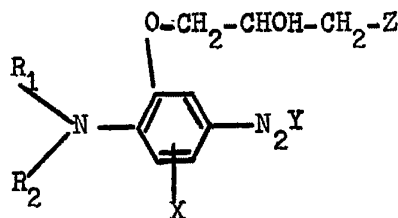


en el que

10 R_3 representa hidrógeno o un grupo hidroxialcoholo con a lo
 sumo cuatro átomos de carbono, y

R_4 un grupo hidroxialcoholo con a lo sumo cuatro átomos de
 carbono o un grupo aralcoholo con a lo sumo diez átomos
 de carbono.

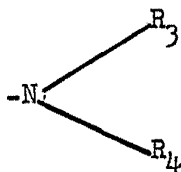
15 Este diazocompuesto corresponde a la siguiente fórmula
 general modificada



20 teniendo

R_1 , R_2 , X e Y el significado indicado en la patente de intro-
 ducción nº 304.516, y significando

25 Z un grupo alcoxi, un grupo alcoxi arilado, un grupo ari-
 loxi, un grupo alcoholomercapto, un grupo arilomercapto
 o el grupo



30

326360 10



1 en el que

R_3 es hidrógeno, un grupo alcohol con a lo sumo cuatro átomos de carbono, un grupo hidroxialcohol con a lo sumo - cuatro átomos de carbono, y

5 R_4 un grupo alcohol con a lo sumo cuatro átomos de carbono, un grupo hidroxialcohol con a lo sumo cuatro átomos de carbono o un grupo aralcohol con a lo sumo diez átomos de carbono, y en el que

10 R_3 y R_4 pueden también formar, conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están ligadas, un grupo heterocíclico, que puede llevar uno o varios sustituyentes.

Z representa, en calidad de grupo alcoholomercapto, preferentemente un grupo alcoholomercapto inferior y, en calidad de grupo arilomercapto, preferiblemente el grupo fenilmercapto que, eventualmente, puede estar sustituido por sustituyentes inertes a la reacción, por ejemplo, grupos alcohol inferiores o átomos de cloro.

20 R_3 y R_4 , como grupos hidroxialcoholes, representan preferentemente grupos monohidroxialcoholes, pero pueden contener -- también más de un grupo hidroxilo.

R_4 , como grupo aralcohol, representa preferiblemente el grupo benzilo que, eventualmente, puede contener radicales alcohol inferiores o también otros sustituyentes inertes a la reacción en otro puesto del núcleo.

25 Si se prescinde del sustituyente existente en la posición meta respecto al grupo diazótico, entonces concuerdan en su constitución química los compuestos p-aminobenzoldiazóticos caracterizados en las reivindicaciones de la patente de introducción nº 304.516. Las diferencias existentes entre ellos se basan -
30 en modificaciones en la estructura del sustituyente existente

326360

10



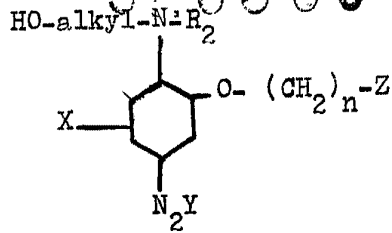
1 en la posición meta ya más arriba indicada del anillo benzó-
lico respecto al grupo diazónico y que, en la fórmula general
a la que han de corresponder los compuestos p-aminobenzoldia-
zónicos caracterizantes del material para diazotipia conforme
5 al invento, presenta la formulación $-O(CH_2)_n \cdot (CO)_m \cdot Z$. Los --
distintos significados correspondientes a los símbolos Z, n
y m en la formulación general anterior del sustituyente si-
tuado en la posición meta en el núcleo benzólico respecto al
grupo diazónico, son decisivas para la correspondencia de los
10 compuestos diazónicos en cuestión a la patente de introducción
No. 304.516.

Como otra mejora del objeto de la patente de introducción
citada, se ha descubierto ahora que puede obtenerse un mater-
rial copiativo para diazotipia de la misma calidad, si como
15 sustancia fotosensitiva están contenidos en su capa copiativa
compuestos p-aminobenzol diazónicos, que asimismo corres-
ponden a la fórmula general indicada en la patente de intro-
ducción nº 304.516, y en los que, mediante la selección y ob-
servación de determinados significados, dados ya en la paten-
20 te de introducción no. 304.516 a los símbolos Z, n y m ($m = 0$),
se define la constitución del sustituyente situado en el nú-
cleo en la posición m respecto al grupo diazónico, mientras -
que, por otra parte, para la constitución del grupo amino en
la posición para, es forzosa la constitución de un radical
25 hidroxialcohilo, en calidad de uno de los sustituyentes. Los
compuestos p-aminobenzoldiazónicos considerados a este respec-
to, corresponden a la fórmula general

30

326360

10 SEP



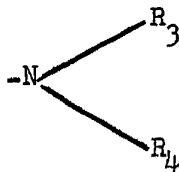
1

5

en la que

R₂ es un grupo alcoholo, hidroxialcoholo o aralcoholo,

Z un grupo alcoxi, alcoxi arilado o ariloxi, o bien el - grupo



10

en el que

R₃ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo o hidroxialcoholo y

15

R₄ un grupo alcoholo, hidroxialcoholo o aralcoholo, o en el que

R₃ y R₄, conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están ligadas, forman un grupo heterocíclico, que puede llevar uno o varios sustituyentes, mientras que

20

X es un átomo de hidrógeno o halógeno, o el grupo metilo,

Y un anión de un ácido, y

n un número entero superior a 1.

25

El material copiativo para diazotipia conforme al invento, se caracteriza por contener en la capa copiativa, en calidad de sustancia fotosensitiva, compuestos p-aminobenzoldiazóicos de la fórmula general anterior.'

30

Los radicales hidroxialcoholos existentes en los diazocompuestos anteriormente definidos, incluso los grupos hidroxialcoholos que posiblemente ocupan los símbolos R₂, R₃ y R₄

326360

10



1 empleados en la fórmula general, son preferentemente grupos monohidroxialcohilos, pero pueden contener también más de un grupo hidroxilo. Entre los radicales alcohilos, se da preferencia a radicales con hasta cuatro átomos de carbono.

5 Siempre que R_2 y R_4 sean grupos aralcohilos, se da preferencia al grupo benzilo, que eventualmente puede contener uno o más radicales alcohilo inferiores, o bien otros sustituyentes en el núcleo, inertes a la reacción.

10 El material para diazotipia conforme al presente invento se caracteriza, al igual que el material copiativo para diazotipia de acuerdo con la patente de introducción nº304516, por su estabilidad especialmente buena, a la vez que por una fotosensibilidad muy buena. Los diazocompuestos que caracterizan el material, son bien compatibles con adiciones y estabilizadores, tales como, por ejemplo, ácido cítrico, tiourea, 15 cloruro de cinc, ácido naftalin-1,3,6-trisulfónico.

20 El material conforme al invento puede ser fabricado, tanto como material de dos componentes para el denominado procedimiento en seco, como también como material de un sólo componente, para el denominado procedimiento semihúmedo. Preferentemente se emplea para el procedimiento seco un material de dos componentes, que está sensibilizado con diazocompuestos que, en el grupo amino del núcleo, llevan radicales hidroxialcohilos o alcohilos, cada uno de ellos con 2 a 3 átomos de 25 carbono; para el procedimiento húmedo se emplea preferiblemente un material de un componente, que está sensibilizado con diazocompuestos que, en el grupo amino, llevan además del radical hidroxialcohilo, preciso siempre, un radical alcohilo, hidroxialcohilo o aralcohilo tal como sustituyente, que ambos 30 radicales juntos posean más de 5 átomos de carbono



1 Debido a la presencia de grupos hidroxilos en los radi-
cales alcoholos asentados en el grupo amino del núcleo, se
aumenta la solubilidad en comparación con los compuestos que
no llevan allí ningún grupo hidroxilo. Además, los coloran-
5 tes de acoplamiento a base de diazocompuestos hidroxialcohi-
lizados en el aminonitrógeno, no son por lo general tan sen-
sibles frente a variaciones del valor pH, tiran más a azul -
y son en los matices intermedios del mismo color que en los
matices extremos.

10 Hay que hacer observar, que no es conveniente emplear -
diazocompuestos en los que todos los grupos alcoholo estén -
hidroxilados. Aparte de que con ello aumenta tanto la solubi-
lidad de los diazocompuestos, que son difíciles de separar y
su fabricación ofrece, por lo tanto, serias dificultades, re-
15 sulta que también la resistencia al agua de los colorantes de
acoplamiento formados a base de tales compuestos, es insatis-
factoria.

20 Los compuestos diazoicos caracterizantes del material pa-
ra copias conforme al invento, son nuevos y se emplean por lo
general como cloruros de diazonio, en la forma de las sales -
dobles con halogenuros metálicos, por ejemplo, cloruro de cinc
o cloruro de cadmio. No obstante, pueden ser empleados también
en otra forma de precipitación, por ejemplo, como sulfatos, -
fosfatos, fluoruros de boro, etc., para la obtención de las -
25 capas, fotosensitivas.

30 La obtención de los diazocompuestos correspondientes a -
la fórmula general de más arriba, tiene lugar conforme a méto-
dos conocidos en la bibliografía, que también han sido indica-
dos en la patente de introducción nº 304.516, con la reserva
de que en lugar de halogenuros alcohólicos para la alcohila-

326360



1 ción del grupo amino del núcleo, se emplean, por ejemplo, -
halogenuros alcohólicos hidroxilados. Ahora bien, ha demos-
trado ser conveniente llevar a cabo la introducción del gru-
po hidroxialcoholo en el grupo amino del núcleo, mediante -
5 alcoholación con halogenuros alcohólicos hidroxilados, antes
de la introducción de un grupo alcohílico más elevado o de -
un grupo aralcohílico, Si el grupo amino en cuestión está -
sustituído ya por un grupo alcoholo o aralcoholo, entonces lo
mejor es introducir el grupo hidroxialcoholo con ayuda de un
10 óxido de alcoholo, por ejemplo, óxido de etileno u óxido de
propileno. Estas indicaciones, no obstante, no excluyen otros
procedimientos de obtención.

Ejemplo 1º:

15 Para la obtención de un papel destinado a diazotipia, -
se toma un papel heliográfico virgen, provisto de una mano -
previa de ácido fluorhídrico coloidal y acetato de polivinil-
lo, y sobre la superficie así tratada previamente, se aplica
una solución acuosa, que en 100 c.c. de agua contiene

- 20 0,50 g de ácido cítrico
3,60 g de sodio naftalin-1,3,6-trisulfónico
0,05 g de saponina
5,00 c.c. de isopropanol
2,00 g de la sal doble de cloruro de cinc del diazocom-
puesto a base de 1-amino-4-(hidroxietilbenzil)-
25 amino-3- β -(metoxi)-etoxi-6-cloro-benzol (fór-
mula 1)

Después de seco, se expone el papel virgen sensibilizado deba-
jo de un negativo transparente, y se revela con una solución,
que en cada 100 c.c. de agua contiene

- 30 2,5 g de borax

326360



- 1 3,0 g de sosa
 2,0 g de sal común
 5,0 g de tiourea
 0,1 g de isopropilnaftalinsulfonato sódico
- 5 0,6 g de resorcina
 0,6 g de floroglucina.

Se obtienen imágenes pardas, ricas en contraste, sobre fondo blanco.

Si el papel virgen sensibilizado de la manera descrita más arriba, es expuesto bajo un negativo y después se trata con una solución, que por cada 100 c.c. de agua contiene

- 0,330 g de floroglucina
9,600 g de tricitrato sódico
2,420 g de benzoato sódico
- 15 1,975 g de ácido adípico
 5,700 g de sal común
 0,200 g de la sal sódica de un ácido dialcohol-naftalin-sulfónico,

entonces se obtienen imágenes de color negro neutro sobre fondo blanco. También los matices intermedios son del mismo color que los matices extremos.

Ejemplo 2º:

Un papel heliográfico virgen de los empleados en la diazotipia, provisto de una mano previa de ácido fluorhídrico coloidal y de acetato de polivinilo, se impregna en la cara pretratada con una solución, que en 100 c.c. de agua contiene.

- 25 10,0 g de ácido tartárico
 3,0 g de ácido bórico
 2,0 g de tiourea
- 30 2,0 g de 7-hidroxinaftimidazol
 1,93 g de la sal doble de cloruro de cinc del diazocom-



1

puesto a base de 1-amino-4-(hidroxietil-benzil)-amino-3-[β-(metoxi)-etoxi]-6-cloro-benzol (fórmula 1).

5

Después de seco, se expone el papel virgen sensibilizado debajo de un negativo transparente, y se revela con amoníaco. Se obtienen líneas rojas tirando a azul, sobre fondo blanco.

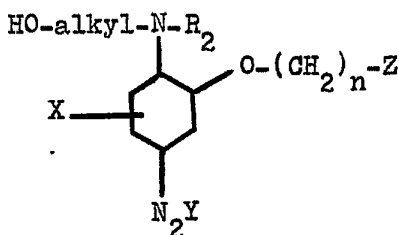
En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10

1. Mejoras introducidas en el material para copias sensibles a la luz, que contiene derivados de la p-fenilendiamina diazotada unilateralmente en calidad de sustancias fotosensitivas, caracterizadas por emplearse compuestos p-aminobenzoldiazóicos correspondientes a la fórmula general

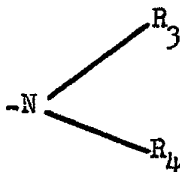
15



en la que

20

R₂ es un grupo alcoholo, hidroxialcoholo o aralcoholo, y Z un grupo alcoxi, alcoxi arilado o ariloxi, o bien el grupo



25

en el que

R₃ es un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo o hidroxialcoholo, y

30

R₄ un grupo alcoholo, hidroxialcoholo o aralcoholo, o en el que

326360



1 R_3 y R_4 , conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que es-
tán ligadas, forman un grupo heterocíclico, que puede
llevar uno o varios sustituyentes, mientras que
X significa un átomo de hidrógeno o halógeno, o el grupo
5 metilo, siendo
Y un anión de un ácido, y
n un número entero mayor que 1.

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que -
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "MEJO-
10 RAS INTRODUCIDAS EN EL MATERIAL PARA COPIAS SENSIBLES A LA -
LUZ".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presen-
te Memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanogra-
fiadas.

15

Madrid, 5 de Mayo de 1966

BERNARDO UNGRIA

p.p.

20

25

30