

326361

13 M



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

RESIDENCIA: Postfach 9165, 6202 WIESBADEN-

BIEBRICH.

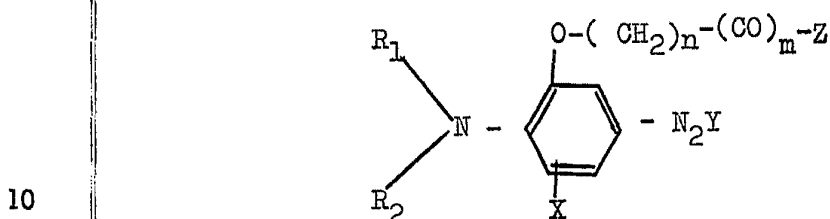
ENUNCIADO: " MEJORAS INTRODUCIDAS EN MATERIAL COPIA-
TIVO DEL TIPO QUE CONTIENE DERIVADOS
DE LA P-FENILENDIAMINA DIAZOTADA"

Prioridad: Patente alemana n.º K 56 061 IXa/57 b
del 8-5-1.965

R/G.



1 El objeto de la patente de introducción nº.304.516
 del mismo solicitante, es un material para copias sensible
 a la luz que, como substancia fotosensitiva, contiene al menos
 un derivado de la p-fenilendiamina diazotada lateralmente, ca-
 5 racterizado por el hecho de que el derivado corresponde a
 la fórmula general



en la que

R_1 es un grupo alcoholilo con a lo sumo cuatro átomos de carbono,

15 R_2 , un grupo alcoholilo con a lo sumo cuatro átomos de carbono, o un grupo aralcoholilo con a lo sumo diez átomos de carbono, o bien

R_1 y R_2 forman, conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están ligadas, un grupo heterocíclico, que puede

20 llevar uno o varios sustituyentes,

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



en el que R_4 y R_5 forman sendos grupos alcoholilo con a lo sumo cuatro átomos de carbono, o bien, conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están ligadas, un grupo heterocíclico, que puede llevar uno o varios sustituyentes,

30

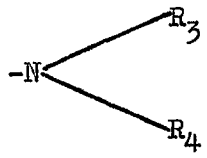
326361

13 MAR



1 X hidrógeno, halógeno o el grupo metilo,
 Y el anión de un ácido
 n un número entero de 1 a 4, y
 m igual a cero ó 1, siendo la suma
 5 n + m al menos igual a 2.

El objeto del invento es un material de copia para
 diazotipia, sensible a la luz, que está caracterizado por
 un derivado de la p-fenilendiamina diazotada unilateralmen-
 te, conforme a la fórmula general citada en la patente de
 10 introducción, pero en la que Z representa un grupo alcohilo-
 mercapto o el grupo



15 en el que
 R₃ representa hidrógeno, un grupo alcohilo con a lo su-
 mo cuatro átomos 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 carbo
 20 no o un grupo hidroxialcohilo con a lo sumo cuatro
 átomos de carbono, mientras que R₃ significa hidrógeno
 o un grupo hidroxialcohilo, en el caso de que
 R₄ sea un grupo alcohilo.

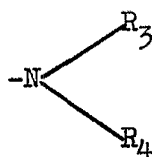
25 El objeto de la patente presente es un material de
 copia sensible a la luz para diazotipia, que se caracteriza
 por contener un derivado de la p-fenilendiamina diazotada
 unilateralmente, conforme a la fórmula citada en la patente
 n^o.304.516, con n igual a 3 y m igual a 0, estando en el gru-
 po metileno central de los tres dispuestos entre el átomo
 30 de núcleo estable de oxígeno del grupo etílico y el radical Z,

326361 13 M



1 sustituido un átomo de hidrógeno por un grupo hidróxilo,
 y pudiendo representar Z, además de los grupos citados en
 la patente nº 304.516, también un grupo alcoholmercpto, un
 grupo arilmercpto o el grupo

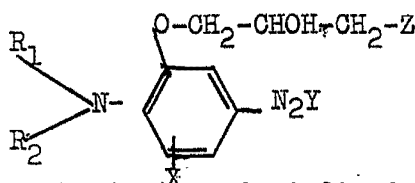
5



en el que

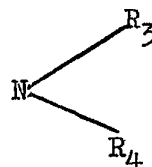
10 R_3 representa hidrógeno o un grupo hidroxialcoholo con
 a lo sumo cuatro átomos de carbono, y
 R_4 un grupo hidroxialcoholo con a lo sumo cuatro átomos
 de carbono, o un grupo aralcoholo con a lo sumo diez
 átomos de carbono. Estos diazocompuestos corresponden
 a la siguiente fórmula general modificada:

15



20 teniendo R_1, R_2, X e Y el significado indicado en la patente
 nº.304.516, y representando Z un grupo alcoxi, un grupo al-
 coxi arilado, un grupo ariloxi, un grupo alcoholmercpto,
 un grupo arilmercpto o el grupo

25



en el que

30 R_3 representa hidrógeno, un grupo alcoholo con a lo su-
 mo cuatro átomos de carbono, un grupo hidroxialcoholo
 con a lo sumo cuatro átomos de carbono, y
 R_4 un grupo alcoholo con a lo sumo cuatro átomos de car-

326361

13



1 bono, un grupo hidroxialcohilo con a lo sumo cuatro
átomos de carbono o un grupo aralcohilo con a lo su-
mo diez átomos de carbono, y en el que

5 R_3 y R_4 pueden formar, conjuntamente con el átomo de nitro-
geno al que están ligadas, un grupo heterocíclico, que
puede llevar uno o varios sustituyentes.

Z en calidad de grupo alcohilmercapto, representa pre-
ferentemente un grupo aloohilmercapto inferior y, en
calidad de grupo arilmercapto, preferentemente el

10 grupo fenilmercapto, que eventualmente puede estar
sustituido por sustituyentes inertes a la reacción,
por ejemplo, por grupos alcoholo inferiores o por á-
tomos de cloro.

R_3 y R_4 , en calidad de grupos hidroxialcoholos, representan

15 preferentemente grupos monohidroxialcoholos, pero
pueden contener también más de un grupo hidroxilo.

R_4 , en calidad de grupo aralcohilo, representa preferente-
mente el grupo benzilo que, eventualmente, puede con-
tener radicales alcoholo inferiores u otros sustituyentes en el núcleo, inertes a la reacción.

20 Si se prescinde del sustituyente situado en la posi-
ción meta del grupo diazo, concuerdan en el aspecto
constitucional químico los compuestos p-aminobenzoldiazoicos
caracterizados en la patente nº.304.516 . Las diferencias

25 existentes entre ellos, estan basadas en las modificaciones
en la estructura del sustituyente ya más arriba mencionado,
situado en la posición meta del anillo benzólico respecto
al grupo diazo, sustituyente que en la formula general a la
que tiene que corresponder los compuestos p-aminobenzol-dia-

30 zoicos caracterizantes del material de diazotipia conforme al



326361

1 invento, presenta la formulación $-O(CH_2)_n.Z$, o bien, en una de las patentes adicionales, la formulación $-O.CH_2CH(OH).CH_2.Z$. Si en estas formulaciones Z tiene el significado



siendo

R_3 (R_5) y R_4 alcohol o hidroxialcohol, cada uno de ellos con 1 a 4 átomos de carbono, o bien formando

10 R_3 (R_5) y R_4 , conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están ligadas, un radical heterocíclico eventualmente sustituido, y si al mismo tiempo

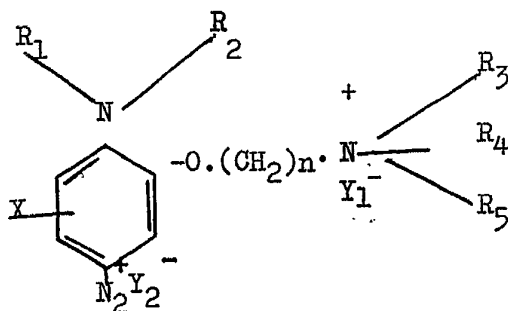
n adopta la significación del número 2 o de otro número entero mayor, mientras que

15 m es igual a cero, entonces los compuestos p-aminobenzol diazónicos contenidos en el material de diazotipia conforme al invento, poseen en la posición meta respecto al diazocompuesto, radicales aminoalcoholes ligados a manera de éter al núcleo en calidad de sustituyente, en los que el grupo amino es terciario.

20 Como otra mejora del objeto de la patente nº. 304.516 se ha descubierto ahora, que puede disponer de un material de copia para diazotipia de calidad equivalente, si en la capa copiativa se encuentran los radicales aminolcohólicos anteriormente discutidos, ligados a manera de éter con el núcleo, pero en forma cuaternaria.

25 La formula general que corresponde a estos compuestos p-aminobenzoldiazónicos, que están sustituidos en el núcleo por radicales éteralcohólicos con un grupo amino cuaternario en posición final, es la siguiente:

30



1

5

en la que

R_1 significa un grupo alcoholo con a lo sumo cuatro átomos de carbono y

R_2 un grupo alcoholo con a lo sumo cuatro átomos de carbono o un grupo aralcoholo con a lo sumo diez átomos de carbono, o en la que

10

R_1 y R_2 , conjuntamente con el átomo de nitrógeno N al que están ligadas, forman un grupo heterocíclico, que puede llevar uno o varios sustituyentes, mientras que $(CH_2)_n$ representa una radical alcoholo que contiene por lo menos 2 átomos de C y que también puede estar sustituido, significando

15

R_3 y R_4 alcoholo o hidroxialcoholo, o bien forman

R_3 y R_4 , conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están ligadas, un radical heterocíclico eventualmente sustituido, y significando

20

R_5 alcoholo o aralcoholo,

X un átomo de hidrógeno o de halógeno, o bien un grupo alcoholo o un grupo alcoxi, y

Y_1 e Y_2 cada una de ellas un anión de un ácido.

25

Las sales p-aminobenzoldiazoicas correspondientes a la fórmula general anteriormente expuesta, poseen una gran sensibilidad a la luz y una estabilidad excelente. Su capacidad de extensión es mejor que la de los compuestos p-aminobenzoldiazoicos, que caracterizan el material de copia conforme a la patente n.º. 304.516.

30

326361 13



1 Con los materiales copiativos que son el objeto de
esta patente anterior, pueden ser comparados ventajosamente
los materiales copiativos conforme al presente invento,
a los que por lo menos igualan en capacidad de almacena-
5 miento y en las ventajas que se comprueban en su tratamiento
y en las copias confeccionadas con ellos.

Los compuestos p-aminobenzoldiazoicos correspondientes
a la fórmula general anteriormente indicada, no han hallado
todavía acogida en la bibliografía. Se obtienen por proce-
10 dimientos que están descritos en la bibliografía o en la
patente nº. 304.516. Prácticamente todos los amino-nitroben-
zoles p-terciarios mencionados, con un grupo amino terciario
en el grupo éter de la posición meta, pueden ser transfor-
mados en la forma cuaternaria por los métodos usuales, por
15 ejemplo, con ayuda de halogenuros alcohólicos o aralcohóli-
cos, o de sulfatos dialcohólicos. La transformación de
estos compuestos cuaternarios en diazocompuestos, no ofrece
ninguna dificultad.

La separación del diazocompuesto tiene lugar, tal co-
20 mo es conocido en la forma de sus sales dobles de halogenu-
ros de metales, o bien de otra manera conocida por los ex-
pertos.

En el dibujo adjunto se han indicado las fórmulas de
algunos diazocompuestos, que caracterizan el material copia-
25 tivo conforme al invento. En los ejemplos siguientes se des-
cribe la obtención de algunos de ellos.

Ejemplo 1º:

Un papel heliográfico virgen, usual en la diazotipia
y provisto en una cara con una mano previa de ácido silícico
30 coloidal y acetato de polivinilo, se recubre en la superficie

326361



1 pretratada con una solución, que en 100 partes volumétricas de agua, contiene

3,5 partes en peso de ácido cítrico

3,5 partes en peso de ácido bórico

5 5,0 partes en peso de tiourea

1,2 partes en peso de amida del ácido 3.5-dioxi-4-bromobenzoico

2,4 partes en peso del diazocompuesto a base de cloruro trietil- β -(5-amino-2-pirrolidino-fenoxi-etil)-amino, en forma de la sal doble de cloruro de cinc (fórmula 1)

10 y después se seca.

Si el papel para copias sensibilizado de acuerdo con las indicaciones anteriores, se expone debajo de un negativo transparente y seguidamente se revela con vapor de amoníaco, entonces se obtienen imágenes rojas sobre fondo blanco.

15 El diazocompuesto de la fórmula 1 se obtuvo de la manera siguiente:

145 partes en peso de 2-cloro-5-nitrofenol se disuelven en 400 partes volumétricas de metilglicol y 200 partes volumétricas de bromuro de etileno, poniéndose a hervir, agitando al mismo tiempo. A reflujarse incorpora a gotas a la solución metilalcohólica, una solución de 24 partes en peso de hidróxido sódico en 250 partes volumétricas de agua, en el transcurso de 3 horas. Al cabo de dos horas de seguir agitando a reflujo, se extrae la mezcla de la reacción por absorción, todavía en estado caliente, se concentra el filtrado en el vacío hasta quedar seco, y el residuo se trata con agua, extrayéndose mediante absorción y secándose. Rendimiento: 165 partes en peso, con un punto de fusión de 71-73°C.

30 305 partes en peso del éter 2-cloro-5-nitrofenil- β -

326361

131



1 bromoetílico, junto con 385 partes en peso de dietilamina an-
hidra y 60 partes volumétricas de agua, son puestas a her-
vir, mientras se agita. Al cabo de dos horas de hervor, se
vierte la mezcla de la reacción sobre agua de hielo, se
5 extrae por succión y se lava concienzudamente con agua de
hielo. Las 395 partes en peso obtenidas del producto de la
reacción, todavía en estado húmedo, se incorporan a 450 par-
tes volumétricas de pirrolidina y 30 partes volumétricas de
agua, y se ponen a hervir, mientras se agita. Al cabo de
10 unas tres horas de agitado de la mezcla a reflujo, se ex-
traen mediante destilación 180 partes volumétricas de pirro-
lidina. El residuo se vierte sobre agua de hielo, se extrae
por absorción y se lava concienzudamente con agua de hielo.
Rendimiento: 325 partes en peso de éter 5-nitro-2-pirrolidi-
15 nofenil- β -dietilamínico, con un punto de fusión de 39°C des-
pués de recristalizado desde gasolina, se obtiene un punto
de fusión de 42°C.

160 partes en peso del éter 5-nitro-2-pirrolidinofenil
- β -dietilamínico se disuelven en 100 partes volumétricas de
20 acetona. La solución es hecha hervir, mientras se agita, y
se incorpora a gotas a 75 partes volumétricas de yoduro de
etileno. Después de seguir agitando durante una hora a refl-
jo, se deja enfriar la mezcla de la reacción, se extrae me-
diante absorción, se digiere con acetona y se seca. Rendi-
25 miento: 95 g con un punto de fusión de 197°C.

30 30 partes en peso del yoduro trietil- β -(5-nitro-2-pi-
rrolidino-fenoxietil)-amónico así obtenido, se hidrogenan
con hidrógeno en 200 partes volumétricas de metanol, en pre-
sencia de un catalizador activo de níquel. El aminocompuesto
producido, una vez extraído el catalizador mediante filtra-

326361

13



1 ción y evaporado el disolvente, se disuelve, sin purificar,
en 80 partes volumétricas de agua y 20 partes volumétricas
de ácido clorhídrico y, a 0 - 10°C, se diazota con 33 par-
tes volumétricas de una solución 2N de nitrito sódico. Des-
5 pués de diluida la mezcla en 100 partes volumétricas de
agua, se filtra sobre carbón, se mezcla con una solución a-
cuosa de 15 partes en peso de cloruro de cinc, y se sala
con sal común. Rendimiento: 11 partes en peso del compues-
to de la fórmula 1, después de recuperar desde una solución
10 de agua y sal común.

Ejemplo 2º.

Un papel heliográfico virgen usual en la diazotipia,
provisto por una cara con una mano previa de ácido fluor-
hídrico coloidal y acetato de polivinilo, es recubierto en
15 la superficie pretratada con una solución, que por cada
100 partes volumétricas de agua, contiene

- 4,0 partes en peso de ácido cítrico
- 5,0 partes en peso de tiourea
- 3,0 partes en peso de sulfato de aluminio
- 20 3,5 partes en peso de sodio 1,3,6-naftalintrisulfónico
- 2,4 partes en peso de sodio 2,7-dihidroxinaftalin-3,6
disulfónico
- 1,0 partes en peso de cloruro de cinc
- 2,3 partes en peso del diazocompuesto a base de cloru-
ro trietil-(5-amino-2-pirrolidi-
no-fenoxi-~~7~~-hidroxi-propil)-amoni-
co en la forma de la sal doble clo-
25 ruro de cinc (fórmula 3)

y seguidamente se seca.

El papel para copias puede ser almacenado durante mu-
cho tiempo.

30 Si el papel copiativo sensibilizado de la manera an-
teriormente detallada, es expuesto debajo de un negativo



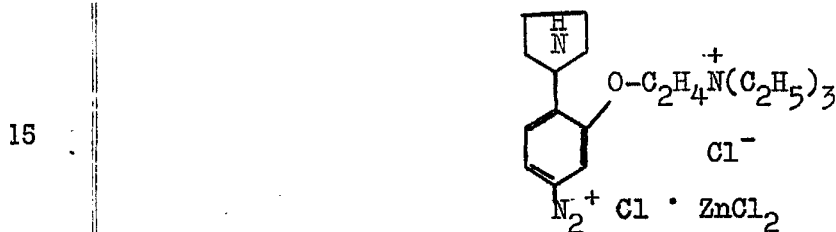
1 transparente y después se revela con vapor de amoniaco, se obtienen imágenes azules sobre fondo blanco.

El diazocompuesto empleado, de la fórmula 3, se obtiene por el método análogo al empleado para el diazocompues
5 to descrito en el ejemplo 1º. El 2-cloro5-nitrofenol, no obstante, se hace reaccionar aquí con epiclohidrina, en lugar de con bromuro de etileno.

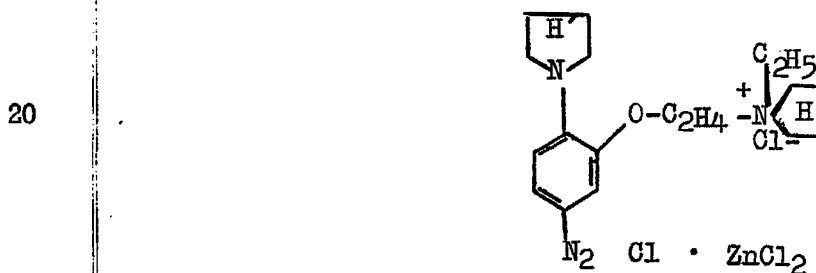
Las partes volumétricas y en peso indicadas en los ejemplos, estan en la relación de c.c. a g.

10 A continuación se muestran las distintas fórmulas químicas citadas en la presente memoria:

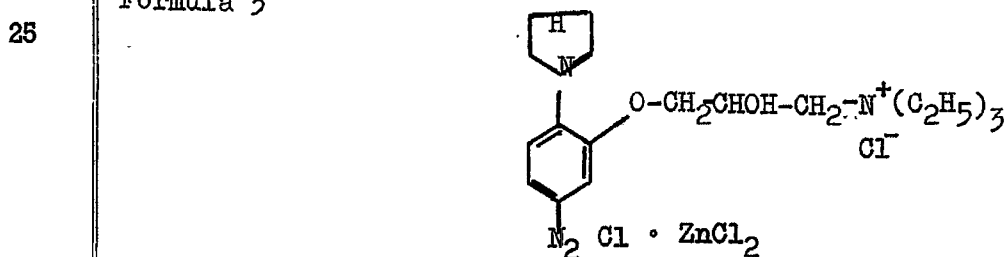
Fórmula 1



Fórmula 2



Fórmula 3

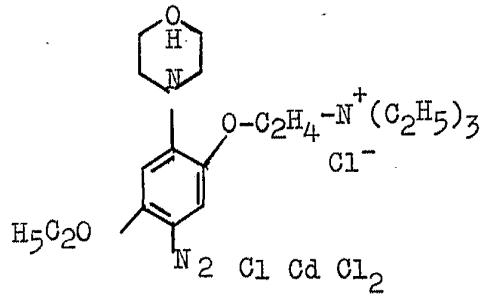


30

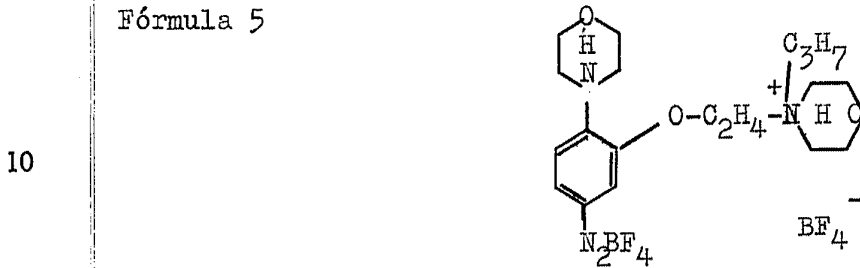
326361¹³



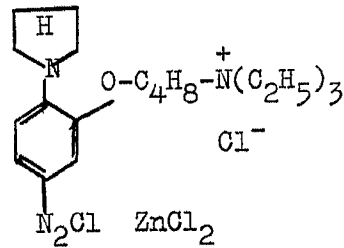
1 F6rmula 4



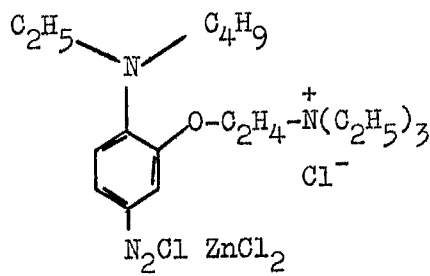
F6rmula 5



15 F6rmula 6

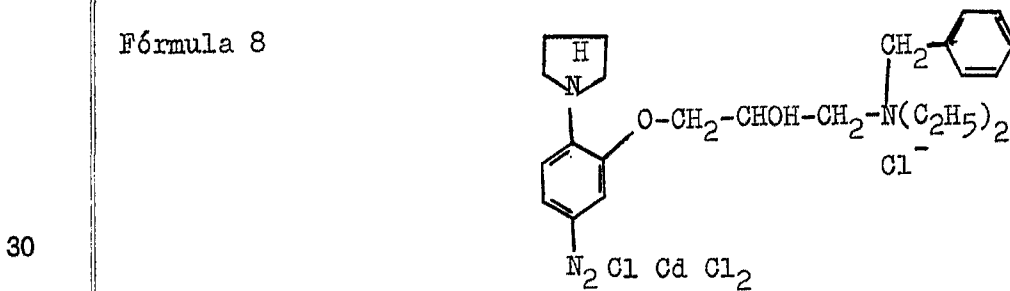


20 F6rmula 7



25

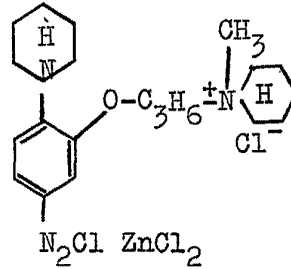
F6rmula 8





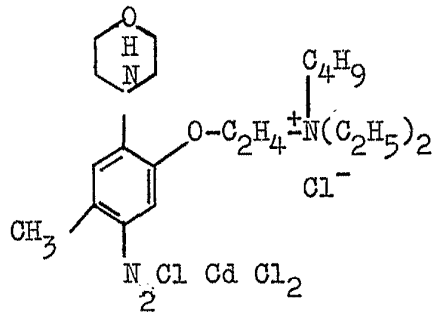
1

Fórmula 9



5

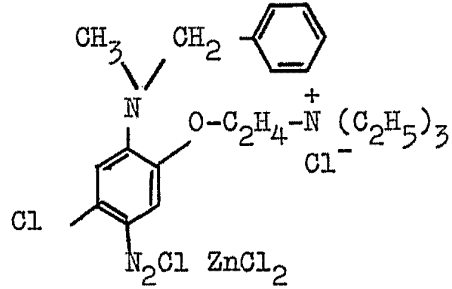
Fórmula 10



10

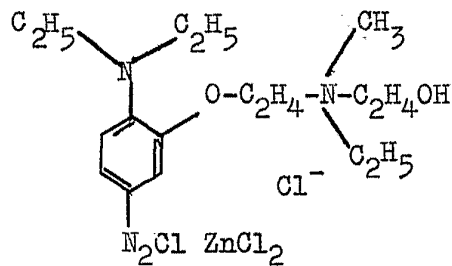
15

Fórmula 11



20

Fórmula 12



25

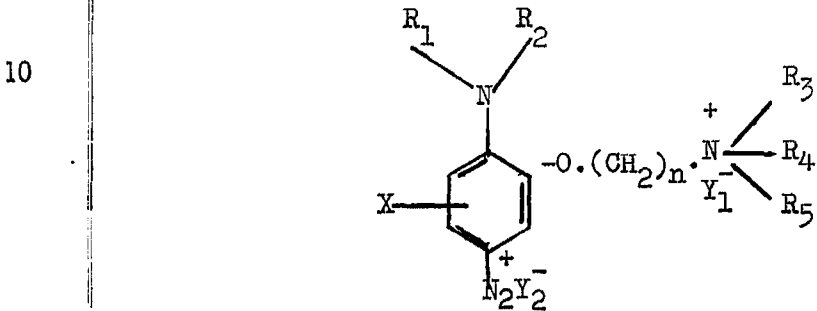
30



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

-REIVINDICACIONES-

5 1.)Mejoras introducidas en material copiativo del tipo
que contiene derivados de la p-fenilendiamina diazotada uni-
lateralmente en calidad de sustancias sensibles a la luz,
caracterizadas por emplearse compuestos p-aminobenzoldiazó-
cos correspondientes a la fórmula general



15 en la que

R_1 representa un grupo alcoholo con a lo sumo cuatro áto-
mos de carbono,

R_2 un grupo alcoholico con a lo sumo cuatro átomos de car-
bono, o un grupo aralcoholo con a lo sumo diez átomos
de carbono, o en la que

20 R_1 y R_2 , conjuntamente con el átomo de nitrógeno N al que
están ligadas, forman un grupo heterocíclico, que pue-
de llevar uno o varios sustituyentes, siendo

$(CH_2)_n$ un radical alochileno que contiene al menos dos áto-
mos C y que también puede estar sustituido, signifi-
cando R_3 y R_4 alcoholo o hidroxialcoholo o bien forman

25 R_3 y R_4 , conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que es-
tán ligadas, un radical heterocíclico eventualmente
sustituido, y significando

30 R_5 alcoholo o aralcoholo,

326361¹³



1 X un átomo de hidrógeno o halógeno, o bien un grupo alcohilo o alcoxi, e

Y_1 e Y_2 cada una de ellas el anión de un ácido.

5 2.) Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN MATERIAL COPIATIVO DEL TIPO QUE CONTIENE DERIVADOS DE LA P-FENILENDIAMINA DIAZOTADA".

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de dieciseis páginas mecanografiadas.,

Madrid, 5 de mayo 1.966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15 fdo. (Juan Pedraza)

20

25

30