

P.- 32.337

B.O. 4076 HBr



328533

328533

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., sociedad holandesa de responsabilidad limitada, establecida en Venlo, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE MATERIAL DE DIAZOTIPIA REVELABLE POR CALOR"

El invento se refiere a un material de diazotipia revelable por calor que contiene un compuesto diazónico, un componente de azo-copulación, un compuesto de reacción ácida, y un agente revelador.

5 Si la reacción de copulación de un compuesto diazónico y un componente de azo-copulación ha de avanzar rápidamente, se requiere la mayor parte de las veces la presencia de una sustancia capaz de neutralizar el ácido

7.4.67.

328533



en el medio en que se verifica la copulación. En el revelado de materiales de diazotipia de un solo componente se utilizan una o varias sales tampón en el líquido revelador. En el revelado de materiales de diazotipia de dos
5 componentes el vapor de amoníaco actúa como la sustancia neutralizadora del ácido. En materiales de diazotipia revelables por calor la sustancia neutralizadora del ácido es aplicada usualmente en el material propiamente dicho, de manera tal que solo resulta activa al calentar.

10 Es conocido que se puede obtener un material de diazotipia revelable por calor de una calidad de conservación particularmente alta, cuando la sustancia neutralizadora del ácido y, si se desea, el componente de azo-copulación, son aplicados en una capa distinta de la sensible
15 a la luz, de una manera tal que durante la formación de las capas y al almacenar el material de diazotipia bajo condiciones normales no tenga lugar reacción entre la sustancia neutralizadora del ácido y otras sustancias que están presentes en las capas. Es solo al calentar cuando
20 los diversos componentes entran en contacto y cuando el compuesto diazótico y el componente de azo-copulación son capaces de copularse. Se obtiene una buena separación de los reaccionantes, por ejemplo, cuando el compuesto diazótico y el ácido son aplicados en una capa hidrófila, el
25 componente de azo-copulación y la sustancia neutralizadora del ácido son aplicadas en una capa de película hidrofoba, y si el disolvente utilizado para la formación de la segunda capa no disuelve a ninguna de las sustancias presentes en la primera capa. Se puede evitar también una
30 reacción prematura si el compuesto diazótico, el componen-

328533



te de azo-copulación y el ácido están separados de la sustancia neutralizadora del ácido por medio de una capa de barrera hidrófoba.

5 Dichos materiales de varias capas son relativamente caros.

Materiales menos caros son aquellos en que la sustancia neutralizadora del ácido (también denominada: el agente revelador) es aplicada en líquidos acuosos sensibilizadores o de tratamiento previo más o menos convencionales, que no producen capas de película separadas. Dichos materiales son también conocidos. Generalmente, en estos materiales conocidos el agente revelador es un compuesto soluble en agua que al calentar se descompone, al mismo tiempo que se disocia amoníaco o una amina, por ejemplo urea, tiourea, guanidina y sus derivados alcohólicos, o una sal de una amina con un ácido volátil y/o susceptible de descomposición. Véase por ejemplo: *Photographic Science & Eng.*, 5, nº 4, pags. 239-243 (1961). Dichos compuestos son denominados generalmente: generadores de álcali.

La memoria de patente británica nº 907.724 describe un material de diazotipia revelable por calor en que el agente revelador utilizado es urea, guanidina o un derivado alcohólico de estos compuestos, o una sal de una amino-parafina con un ácido que al calentar se volatiliza o descompone. Preferiblemente, la amino-parafina es una hidroxialcoholamina tal como tri(hidroximetil)aminometano, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, etanolamina, dietanolamina, y N-etil-N,N-dietanolamina. Como ácidos volátiles o susceptibles de descomposición se mencionan ácido malóni-

328533



co, ácido glucónico, glucono-delta-lactona, ácido cianoa-
cético, ácido málico, y ácido maléico. El ácido empleado
para estabilizar la capa sensible a la luz es un ácido si-
milar que se volatiliza o descompone al calentar. Ya que
5 los agentes reveladores son fácilmente solubles en agua y
se hidrolizan fácilmente en presencia de agua, el mate-
rial de diazotipia seco tiene, con vistas a su calidad de
conservación, que estar exento de sustancias higroscópi-
cas, ya que dichas sustancias tienden a absorber y rete-
10 ner la humedad y proporcionan de esta manera un disolven-
te común para el compuesto diazótico, el componente de azo-
-copulación, y el generador de álcali.

La memoria de patente USA 2.653.091 describe
un material de diazotipia revelable por calor en el que
15 una sal de ácido tricloroacético está presente como agen-
te revelador, y ácido tricloroacético libre como el com-
puesto de reacción ácida. El catión del agente revelador
puede derivarse de un metal alcalinotérreo o de una amina
alifática tal como trietanolamina o dietanolamina. Para
20 asegurar una calidad de conservación mejorada, se puede
utilizar una cierta cantidad de ácido tartárico además
del ácido tricloroacético libre. Al calentar, este mate-
rial se revela a causa de que el ácido tricloroacético se
descompone y así deja detrás de sí en la capa una canti-
25 dad de álcali suficiente para activar la reacción de copu-
lación.

La memoria de patente francesa nº 1.333.723 des-
cribe un material de diazotipia revelable por calor en el
que está presente como agente revelador una sal de ácido
30 tricloroacético con una base heterocíclica tal como pipe-

328533



ridina, morfolina y 2-picolina.

La memoria de patente francesa nº 1.301.867 describe un material de diazotipia revelable por calor que comprende una sustancia que al calentar produce un componente de azo-copulación por medio de enolización, por ejemplo 4,6-dioxo-2-alcohol-dihidropirano-1,4. Como agente revelador, se puede añadir adipato de morfolina, pero ésto no es necesario. De acuerdo con esta memoria de patente, la calidad de conservación de material de diazotipia es afectada desfavorablemente por la adición de dicha sustancia.

La solicitud de patente holandesa nº 6.402.881 describe un material de diazotipia revelable por calor cuya capa sensible a la luz comprende un compuesto amino que se descompone al calentar o que es susceptible de activación por calor. El compuesto amino puede ser una amida tal como formamida, acetamida, estearilamida, acrilamida, poliacrilamida, malonamida, benzamida, nicotinamida, o una amina alifática o heterocíclica tal como alanina, dialilmelamina, 2,4-diamino-s-feniltriazina, imidazol, bencimidazol y piperazina. Las aminas pueden ser utilizadas en la forma de una sal, por ejemplo un cloruro, sulfato, acetato, bicarbonato, o carbonato. Están dados ejemplos de aminas y sales de aminas que son fácilmente solubles en agua, ligeramente solubles en agua, o insoluble en agua. Las aminas fácilmente solubles son aplicadas en el material de diazotipia revelable por calor o en hojas separadas, denominadas hojas reveladoras. Las aminas ligeramente solubles o insolubles son disueltos en disolventes orgánicos, y con estas soluciones los materiales de



diazotipia son previamente recubiertos o son impreganadas las hojas reveladoras.

La utilización de agentes reveladores solubles en agua implica la desventaja de que estos agentes son inactivos solo cuando el material de diazotipia está completamente seco y es almacenado en un ambiente exento de humedad (por ejemplo en una envoltura estanca a la humedad). Sin embargo, el papel de diazotipia tiene siempre algún contenido en humedad y tiene una naturaleza higroscópica, de manera que absorbe humedad siempre que le es posible. En la práctica, los agentes reveladores solubles en agua tienen consecuentemente una influencia desfavorable sobre la calidad de conservación del material de diazotipia revelable por calor, de manera que a este respecto este material es muy inferior al material de diazotipia de dos componentes normal. El recubrir previamente un material de diazotipia con soluciones de aminas en disolventes orgánicos no es atrayente a causa primero de que los disolventes orgánicos son usualmente caros y frecuentemente inflamables o venenosos, de manera que su utilización requiere precauciones especiales, que hacen caro al tratamiento adicional, y segundo que las aminas penetran profundamente en el material de soporte, por ejemplo papel, por razón de lo cual están solo parcialmente disponibles para la reacción durante el revelado.

La solicitud de patente holandesa nº 6.402.452, no publicada anteriormente, describe un material de diazotipia revelable por calor en que el agente revelador es una sal insoluble en agua de un ácido polibásico que tiene una constante de disociación entre 7×10^{-2} y 1×10^{-4} .

328533



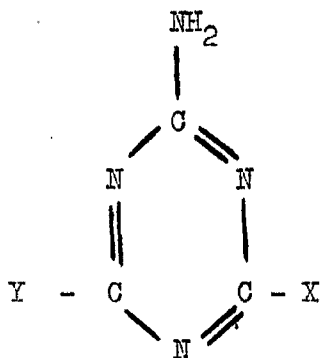
y una amina alifática primaria, secundaria o terciaria que tiene al menos 16 átomos de carbono y al menos una cadena hidrocarbonada con al menos 8 átomos de carbono. Acidos apropiados son ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido metafosfórico, ácido fosforoso, ácido diglicólico, ácido maléico, ácido dimetilmalónico o ácido tartárico. Aminas apropiadas son hexadecilamina, octadecilamina, eicosilamina, docosilamina, dioctilamina, dioctadecilamina, N-metil-N-octadecilamina, N,N-dimetil-N-octadecilamina, 9-octadecenilamina y 3-(octadecil)oxipropilamina. La sal debe contener al menos 2 cationes derivados de dichas aminas. Es aplicada en la forma de partículas dispersadas.

Este material de diazotipia tiene alta calidad de conservación, se revela rápidamente al calentar a aproximadamente 150°C, y es barato. Las copias muestran fuertes imágenes de colorante azóico. Sin embargo, las imágenes de colorante azóico sobre estas copias muestran un considerable blanqueo al exponerlas a la luz del día.

El invento se refiere a un material de diazotipia revelable por calor que comprende un compuesto diazótico, un componente de azo-copulación, un compuesto de reacción ácida y un agente revelador que tiene una solubilidad en agua menor de 2 g por litro, en el cual el agente revelador es un compuesto sólido y está presente en el material en forma de partículas finamente divididas con un tamaño medio de partículas entre 0,1 y 10 micras, habiéndose formado dicho compuesto por acción de un ácido alcanodicarboxílico que tiene al menos 3 átomos de carbono en una cadena recta entre los grupos de ácido carboxílico, sobre un compuesto de la fórmula general:

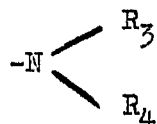


5



10

en la que X representa hidrógeno, alcoholo, alcoholo ramificado, aralcoholo o un grupo de la fórmula: $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{array}$,
 Y representa hidrógeno o un grupo de fórmula:



15

R_1 y R_2 representan átomos o grupos de átomos idénticos o diferentes, seleccionados entre átomos de hidrógeno, grupos alcoholo, alcoholo ramificado, alcoholo insaturado, cicloalcoholo y aralcoholo o representan los átomos requeridos para completar un anillo heterocíclico, R_3 y R_4 representan átomos o grupos de átomos idénticos o diferentes seleccionados entre átomos de hidrógeno, grupos alcoholo, alcoholo ramificado, alcoholo insaturado, cicloalcoholo y aralcoholo o representan los átomos requeridos para completar un anillo heterocíclico o R_3 representa un átomo de hidrógeno y R_4 representa un grupo arilo.

20

Los agentes reveladores de acuerdo con la anterior definición permiten la fabricación, de una manera fácil y barata, de un material de diazotipia revelable por calor que tiene una calidad de conservación muy alta y se revela fácilmente a temperaturas que pueden variar entre 100°C y 150°C.

25

Comparado con el material de diazotipia revelable por calor de acuerdo con la solicitud de patente ho-

30

328533



landesa nº 6.402.452, el material de diazotipia de acuerdo con el presente invento produce copias cuya imagen de colorante azóico muestra una mejor fijeza o solidez a la luz.

5 Es una característica del presente invento que el agente revelador es incorporado en el material de diazotipia en forma de partículas finamente divididas y que no se disuelven, o se disuelven solo ligeramente, en el líquido con el que son aplicadas. Agentes reveladores que
10 disuelven más de 2 g por litro afectan la calidad de conservación del material de diazotipia revelable por calor de forma desfavorable. El tamaño de partículas del agente revelador no deberá pasar de 10 micras, ya que partículas gruesas dan a las copias un tacto áspero desagradable.
15 Se prefiere un tamaño de partículas entre 0,5 y 5 micras. Un tamaño menor de 0,5 micras es menos atrayente a causa de las dificultades de preparar dichas dispersiones finas.

 El agente revelador es un compuesto formado por
20 acción de un ácido alcano dicarboxílico sobre un compuesto de amino-1,3,5-triazina. Los ácidos alcanodicarboxílicos, que tienen un puente de alcoholeno de 3 o más átomos de carbono entre los grupos de ácido carboxílico, son ácidos débiles. Los compuestos de aminotriazina son bases
25 desde débiles a muy débiles. Es inseguro, al menos en algunos casos, el hecho de que la combinación del ácido dicarboxílico y la triazina produzca una sal real. No obstante, se ha de suponer alguna acción química y/o física (reacción, formación de complejos o adición) ya que los
30 agentes reveladores que se utilizan de acuerdo con el pre



sente invento difieren de las simples mezclas de los componentes.

Los ácidos que se pueden utilizar para la formación del agente revelador son ácido glutárico, ácido adípico, ácido beta-metiladípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido 2-etil-subérico, ácido azeláico, ácido sebáico, ácido nonano dicarboxílico, ácido decano dicarboxílico, ácido eicosan dicarboxílico y ácido tetratriacontano dicarboxílico. Han sido descritas en la bibliografía muchas amino-1,3,5-triazinas que cumplen con la fórmula general anterior (véase por ejemplo Smolin y Rapoport, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, S-Triazines and Derivatives*, (1959) Interscience Publishers Inc., Nueva York). Se ha encontrado que compuestos de ácidos dicarboxílicos tal como se definen anteriormente, con amino-1,3,5-triazinas muy diferentes son agentes reveladores eficaces para materiales de diazotipia revelables por calor con tal que el compuesto tenga un punto de fusión por debajo de 200°C y una solubilidad en agua menor de 2 g/litro. Entre las melaminas que son apropiadas, se mencionan especialmente: 2-amino-1,3,5-triazina, 2,4-diamino-1,3,5-triazina, 2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazina, 2,4-diamino-6-isopropil-1,3,5-triazina, 2,4-diamino-6-nonil-1,3,5-triazina, 2,4-diamino-6-bencil-1,3,5-triazina, 2-amino-4-piperidil(1)-1,3,5-triazina, 1,4-bis(2,4-diamino-1,3,5-triazinil(6))butano, 2-amino-4-hidroximetilamino-1,3,5-triazina, 2-amino-4-metilamino-1,3,5-triazina, 2-amino-4-etilamino-1,3,5-triazina, 2-amino-4-ciclopentilamino-1,3,5-triazina, 2-amino-4-bencilamino-1,3,5-triazina, melamina, 2,4-diamino-6-metilamino-1,3,5-triazina, 2,4-diamino-

328533



5 -6-n-propilamino-1,3,5-triazina, 2,4-diamino-6-bencilami
no-1,3,5-triazina, 2,4-diamino-6-fenilamino-1,3,5-triazi
na, 2,4-diamino-6-morfolino-1,3,5-triazina, 2,4-diamino-6-
dialilamino-1,3,5-triazina, 2,4-diamino-6-dimetilamino-1,
3,5-triazina, 2-amino-4-n-propilamino-6-dimetilamino-1,3,
5-triazina, 2-amino-4,6-bis(2'-hidroxietilamino) 1,3,5-
triazina, 2-amino-4,6-bis(dimetilamino)-1,3,5-triazina,
2-amino-4,6-bis(hidroximetilamino)-1,3,5-triazina, 2,4-
diamino-6-hidroximetilamino-1,3,5-triazina y 1,2-bis(4,
10 6-diamino-1,3,5-triazinil-2-amino)-etano.

Los agentes reveladores contienen el derivado
de triazina y el ácido dicarboxílico preferiblemente en
una proporción equimolecular. Ligeros excesos del ácido
(a saber un exceso molar de 10-20%) no perjudican pero se
15 ha de evitar la presencia de aminotriazina libre en el
agente revelador ya que da como resultado un material de
diazotipia de calidad de conservación inferior. Los agen-
tes reveladores pueden ser preparados fundiendo juntamen-
te cantidades equimolares del ácido y de la triazina, ho-
20 mogeneizando la masa fundida, enfriando y moliendo; o di-
solviendo cantidades equimolares de la triazina y del áci-
do en un disolvente apropiado (por ejemplo la triazina en
agua caliente y el ácido dicarboxílico en etanol), combi-
nando las dos soluciones mientras se agita, aislando el
25 producto así formado por enfriamiento y filtración con
succión, o por evaporación del disolvente, o por algún
otro procedimiento equivalente, y obteniendo el agente re-
velador en forma de un polvo seco. Como regla general, el
agente revelador tiene un punto de fusión más bajo y una
30 menor solubilidad en agua de acuerdo con el hecho de que

328533



precede de un ácido alcano superior-dicarboxílico.

Los agentes reveladores a utilizar de acuerdo con el invento pueden ser aplicados individualmente, mezclados entre sí, o en mezcla con agentes reveladores de otros tipos, tales como urea, tiourea, guanidina o los derivados alcohólicos de éstos, o con las sales descritas en la solicitud de patente holandesa nº 6.402.452. En general, sin embargo, el material de diazotipia presentará las ventajas específicas del invento en un mayor grado, según vaya teniendo un mayor contenido en el agente revelador a utilizar de acuerdo con el invento.

Los agentes reveladores pueden ser dispersados con mucha eficacia en agua moliendo en un molino de bolas.

Pueden ser aplicados en el material de diazotipia de diversas maneras. Preferiblemente, esto se efectúa por medio de una dispersión acuosa. Pueden ser dispersados, por ejemplo, en un líquido sensibilizador acuoso y después, juntamente con el compuesto diazónico, el componente de azo-copulación y el compuesto de reacción ácida, pueden ser aplicados sobre el material de soporte. También pueden ser dispersados en un líquido distinto del líquido sensibilizador y pueden ser aplicados antes o después de la sensibilización. Preferiblemente, se aplica entre 3 y 8 g de agente revelador por m² de la superficie de soporte. Con cantidades mayores y menores se pueden obtener también buenos resultados.

Es altamente deseable estabilizar las dispersiones del agente revelador añadiendo un aglutinante. El aglutinante acrecienta también la coherencia de las parti

328533

30



5 culas del agente revelador en el material de diazotipia de acuerdo con el invento. Aglutinantes sintéticos hidrófilos, tales como polialcohol vinílico, polivinilpirrolidona, polivinilcaprolactama, copolímeros de (1) vinilpi-
10 rrolidona o vinilcaprolactama con (2) ésteres de vinilo, éteres de vinilo, cloruro de vinilo, ésteres o amidas acrílicos, y también aglutinantes tales como metil celulosa, hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa, poliacrilami-
15 da, polímeros de óxido de etileno de alto peso molecular y mezclas de éstos, son particularmente apropiados para estos fines. Dispersiones acuosas de resinas sintéticas tales como dispersiones de poliacetato de vinilo y poli-
20 -metacrilato de n-butilo, dan también resultados razonables.

15 Entre los agentes reveladores que se utilizan de acuerdo con el invento, se prefieren los derivados de ácidos dicarboxílicos alifáticos con 6 a 12 átomos de car-
20 bono, ya que estos ácidos son fácilmente accesibles y forman productos que son fácilmente humectables con agua y son consecuentemente bien dispersables en líquidos acuo-
25 sos.

Los agentes reveladores formados a partir de cantidades equimolares de melamina y un ácido alcano di-
25 carboxílico con 9 a 12 átomos de carbono, a saber ácido azeláico, sebácico y decano-1,10-dicarboxílico, son excelente-
30 mente apropiados. Pueden ser dispersados excelente-
mente bien y en una cantidad suficiente en líquidos acuo-
sos que producen dispersiones de alta estabilidad, y permiten la producción de materiales de diazotipia que tie-
nen excelente calidad de conservación y muestran, al ca-

328533

30



lentar a 150°C, copias con intensas imágenes de colorante azóico.

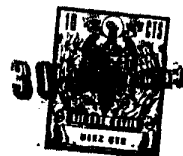
Entre los aglutinantes que se pueden utilizar en el material de diazotipia de acuerdo con el invento, se prefieren polialcohol vinílico, metil celulosa y polivinilpirrolidona. La polivinilpirrolidona es sobresaliente. Esta es un estabilizador muy bueno para las dispersiones del agente revelador y además tiene una influencia favorable para completar el revelador de las copias. Si el material de diazotipia contiene una cantidad suficiente de polivinilpirrolidona, las copias hechas sobre el mismo se revelan bajo las mismas condiciones de manera más completa que las copias sobre un material de diazotipia comparable que contiene un aglutinante hidrófilo tal como metil celulosa o polialcohol vinílico.

Es especialmente atrayente utilizar polivinilpirrolidona en mezcla con polialcohol vinílico, ya que el último compuesto mejora la adherencia de las partículas de revelador al papel.

En la capa sensible a la luz del material de diazotipia de acuerdo con el invento, se pueden utilizar los compuestos que reaccionan con ácido estabilizadores convencionales, tales como ácido tartárico, ácido cítrico, ácido bórico, ácido maléico, ácido glucónico, ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido bencenosulfónico, sulfato de hidrógeno y potasio, ácido málico y sulfato de aluminio.

En el material de diazotipia de acuerdo con el invento se pueden utilizar con eficacia compuestos benzeno diazóicos con un grupo amino secundario o terciario en

328533



la posición para.

Se pueden obtener, por ejemplo, resultados muy apropiados con 4-diazo-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-N,N-dietilanilina, 4-diazo-N-etil-N-2'-hidroxietilanilina, 4-diazo-3-etoxi-N,N-dietilanilina, 4-diazo-2-cloro-N,N-dietilanilina, 4-diazo-N-metil-N-ciclohexilanilina, 4-diazo-N-etil-N-bencilanilina, 4-diazo-5-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-5-cloro-2-etoxi-N-metil-N-bencilanilina, N-(4-diazofenil)morfolina, 4-diazo-2,5-dietoxi-N-etil-N-bencilanilina, N-(4-diazo-2,5-dietoxifenil)-morfolina, N-(4-diazo-2,5-di-n-butoxifenil)-morfolina, N-(4-diazo-2,5-dimetoxifenil)piperidina, N-(4-diazo-2,5-dipropoxifenil)-N'-metilpiperazina, N-(4-diazo-2,5-dietoxifenil)-N'-acetilpiperazina, 4-diazo-difenilamina, y 4-diazo-2-metoxi-N-metilanilina.

Componentes apropiados de copulación con azo son por ejemplo, 2,3-dihidroxi-naftaleno, ácido 2,3-dihidroxi-naftaleno-6-sulfónico, ácido 2,7-dihidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico, ácido 2-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico, ácido 1-benzoilamino-8-hidroxi-naftaleno-4-sulfónico, resorcina, floroglucina, 7'-hidroxi-1',2',4,5-naftimidazol, etanolamida de ácido 3,5-dihidroxibenzóico y acetoacetanilida. Para obtener un material de diazotipia de revelado en negro, se pueden utilizar además de componentes azóicos de copulación en azul, tales como ácido 2,3-dihidroxi-naftaleno-6-sulfónico, componentes de copulación en amarillo en el material de diazotipia de acuerdo con el invento. Ejemplos de dichos componentes de copulación azo son resorcina, acetoacetanilida, 3-hidroxi-acetoacetanilida, 4-hidroxi-acetoacetanilida, 3-carboxi-acetoacetanilida,



4-carboxi-acetoacetanilida, 3-metoxi-fenol, sulfóxido de di-resorcilo, ácido 2-acetoacetaminonaftaleno-6-sulfónico, ácido 2-acetoacetaminonaftaleno-7-sulfónico y ácido 1-acetoacetaminonaftaleno-4-sulfónico.

5 Con ventaja se utilizan sustancias que activan el revelado del material, de forma que el material puede ser revelado en un tiempo más corto y/o a temperaturas más bajas. Dichas sustancias son por ejemplo sustancias que tienen un punto de fusión relativamente bajo (por
10 ejemplo entre 40 y 100°C) y que cuando están fundidas proporcionan un medio favorable para la formación del colorante azóico. Ejemplos de sustancias activadoras del revelado son alcohol estearílico, estearilamida, y ácido esteárico, ácido o-clorobenzóico, acetanilida, benzoin, palmitilamida, amida behénica, amidas mencionadas en la solici-
15 tud de patente holandesa nº. 6.402.881.

Los siguientes ejemplos no limitativos servirán para ilustrar el invento. Por razones de conveniencia, en estos ejemplos los agentes reveladores son denominados como si fuesen sales, dejando aparte la cuestión de si todos los productos son o no son sales realmente.
20

La indicación 1/1 se refiere a una proporción equimolar de los componentes del agente revelador.

25 Ejemplo I

Se prepara una solución de reserva que contiene 400 g de polialcoholvinílico del tipo Rhodoviol 4/20 P (de Rhône-Poulenc S.A., París, Francia); 100 g de ácido cítrico en 10.000 ml de agua.

30 A partir de esta solución de reserva se toman

328533



5 porciones cada una de 1.000 ml. En estas porciones se dispersan respectivamente: A.) 160 g de glutarato de melamina 1/1; B.) 165 g de adipato de melamina 1/1; C.) 190 g de azelato de melamina 1/1; D.) 200 g de sebacato de melamina 1/1; E.) 210 g de decano-1,10-dicarboxilato de melamina 1/1, moliendo la mezcla de la sal y del líquido en un molino de bolas durante 24 horas.

En una solución que contiene 40 g de polialcohol vinílico del tipo Rhodoviol 4/20 P; 10 g de ácido oxálico y 1.000 ml de agua se dispersa: F.) 200 g de oxalato de di-(octadecilamonio), moliendo la mezcla de la sal y del líquido en un molino de bolas durante 24 horas.

Con cada una de las dispersiones así obtenidas, una hoja de papel de base blanco de 80 g/m² para el proceso de diazotipia es tratada de una manera tal que, después de secar, aproximadamente 5 g/m² del agente revelador están presentes sobre ella.

Las hojas A, B, C, D y E así tratadas son sensibilizadas con un líquido que contiene 10 g de sulfato de 4-morfolino-2,5-dietoxibenceno diazonio; 5 g de ácido cítrico; 25 g de ácido 2,3-dihidroxi-naftaleno-6-sulfónico; 1 ml del agente humectante a base de polioxietileno, Scurol O (de Rhône Poulenc S.A.); 20 g de polialcohol vinílico (Rhodoviol 4/20 P); 30 g de fécula de patata hidrolizada del tipo Farinex T. S. D. (de Nationale Zetmeelin-dustrie N.V., Veendam, Holanda) en 1.000 ml de agua, y son secadas.

La hoja F es sensibilizada con una solución que contiene: 10 g de sulfato de 4-morfolino-2,5-dietoxibenceno diazonio; 5 g de ácido oxálico; 25 g de ácido 2,3-dihidroxi-



droxinaftaleno-6-sulfónico; 1 ml del agente humectante Scurool O; 50 g de fécula de arroz, 20 g de polialcohol ví-
nílico (Rhodoviol 4/20 P); 30 g de fécula de patata hidro-
lizada del tipo Farinex T.S.D., en 1.000 ml de agua, y es
5 secada.

La sensibilización se efectúa de tal manera que en cada uno de los materiales están presentes aproximada-
mente 0,45 milimoles de compuesto diazótico por m² de la
superficie sensibilizada.

10 Una tira de cada uno de los 6 papeles sensibles a la luz así obtenidos es expuesta imagen por debajo de un dibujo transparente de tinta y después es revelada guián-
dola sobre un rodillo calentado con una temperatura super-
ficial de aproximadamente 150°C de manera tal que el re-
15 verso de la hoja está en contacto con la superficie del rodillo durante aproximadamente 7 segundos. Las copias so-
bre las tiras A, B, C, D y E muestran una imagen azul so-
bre un fondo enteramente blanco. La copia sobre la hoja F muestra una imagen de colorante azótico violeta-azul.

20 Las copias son expuestas durante algunos días a la luz del día o natural. La imagen de colorante azótico de la copia sobre la hoja F ha resultado casi ilegible co-
mo resultado del blanqueo. La imagen sobre las copias A, B, C, D, y E permanece apropiadamente legible.

25

Ejemplo II

Un papel de base blanco para el proceso de dia-
zotipia, que ha sido recubierto previamente con una dis-
persión de sílice no coloidal y después ha sido secado,
30 es provisto con una capa de agente revelador de aproxima-

328533



damente 6 g/m² de peso en seco, tratándolo con una disper
sión de: 130 g de sebacato de 2,4-diamino-6-n-propilamino
-1,3,5-triazina 1/1; 5 g de anhídrico maléico; 0,2 ml de
un agente antiespumante a base de silicona, 30 g de metil
5 celulosa del tipo Methocel 10 cps (de la firma The Dow
Chemical Co., Michigan, USA) en 1.000 ml de agua, y secán
dolo.

.El papel así obtenido es sensibilizado después
con una solución de 10 g de sulfato de hidrógeno y 4-mor-
10 folino-2,5-dietoxibenceno diazonio; 5 g de ácido cítrico;
25 g de 2,7-dihidroxinaftaleno-3,6-disulfonato de sodio y
5 g de polialcoholvinílico en 1.000 ml de agua, y es se-
cado.

Una hoja del papel de diazotipia así obtenido
15 es expuesta a imagen por debajo de un dibujo transparente
de tinta hasta que todo el compuesto diazótico por debajo
de las porciones transparentes del dibujo ha sido blanquea
da y después es revelada tal como se describe en el ejem-
plo I.

20 La copia muestra una imagen azul sobre un fondo
blanco.

Ejemplo III

A) Una hoja de papel de base blanco de 80 g/m²
25 para el proceso de diazotipia es frotada con sebacato de
2,4-diamino-6-dialil-amino-1,3,5-triazina 1/1 pulveriza-
do de manera tal que están presentes sobre el papel apro-
ximadamente 5,5 g de agente revelador por m².

B) Otra hoja del mismo papel es impregnada con
30 una solución que contiene 200 g de 2,4-diamino-6-dialila-



mino-1,3,5-triazina en 1.000 ml de dioxano, y es secada.

El lado recubierto de ambas hojas es sensibilizado con una solución de 10 g de sal doble de cloruro de zinc y cloruro de 4-N,N-di(2'-acetoxietil) amino-2,5-dietoxi-benceno diazonio; 5 g de ácido tartárico, 25 g de
5 2,3-dihidroxi-naftaleno-6-sulfonato de sodio y 1 ml del agente humectante Scurool O en 1.000 ml de agua, y es secado.

Una tira de cada uno de los papeles de diazotipia así obtenidos es expuesta a imagen debajo de un dibujo transparente de lápiz hasta que el compuesto diazótico debajo de las porciones transparentes del dibujo haya sido blanqueado en su mayor parte, y después es revelada tal como se describe en el ejemplo I.
10

Las copias muestran una imagen azul sobre un fondo azul velado.
15

Otra tira de las dos hojas es almacenada durante algún tiempo en un espacio con una temperatura de 35°C y una humedad relativa de 75%.

Después de ésto, la tira B muestra un color azul intenso por toda su superficie, como consecuencia de una formación prematura de colorante azótico mientras que sobre la tira A apenas se ha formado ningún colorante azótico.
20

25 Ejemplo IV

Un papel de base blanco de 80 g/m² para el proceso de diazotipia es tratado con una dispersión que contiene 200 g de sebacato de melamina 1/1; 40 g de polialcohol vinílico, en 1.000 ml de agua, y es secado.
30

328533



La capa así aplicada tiene un peso en seco de aproximadamente 5 g/m^2 . El lado recubierto del papel es sensibilizado con una solución que contiene 7 g de sal doble de cloruro de zinc y cloruro de 4-dietilaminobenceno diazonio; 7 g de 2,3-dihidroxinaftaleno; 15 g de cafeína; 7,5 g de m-hidroxiacetoacetanilida; 4 g de resorcina; 5 g de 2-hidroximetilbencimidazol; 30 g de cloruro de zinc; 5 g de ácido cítrico; 1 ml de agente humectante Scurool O, en 1.000 ml de agua, y es secada.

El papel de diazotipia así obtenido contiene aproximadamente 0,5 milimoles de compuesto diazótico por m^2 de superficie sensibilizada. Una hoja de éste es expuesta a imagen y es revelada tal como se describe en el ejemplo I.

La copia muestra una imagen negra sobre un fondo blanco.

Ejemplo V

350 ml de agua son mezclados con 150 g de adipato de melamina 1/1 y 7,5 g de 8-hidroxi-1,2-d-naftimidazol.

La mezcla es molida en un molino de bolas durante 10 horas. Después 500 ml de una solución al 5% de goma arábiga en agua y 20 g de ácido oxálico son añadidos a la mezcla.

El líquido así obtenido es molido en un molino de bolas durante 5 horas. Después, 7 g de sal doble de cloruro de zinc y cloruro de 4-etiltio-5-metoxi-2-N-etoxi carbonil-N-metilaminobencenodiazonio, son disueltos en la solución y con la ayuda del líquido sensibilizador así ob



tenido un papel fotográfico de barita es sensibilizado de manera tal que contiene aproximadamente 0,5 milimoles de compuesto diazónico por m².

Una hoja del papel así obtenido es expuesta a imagen y revelada tal como se describe en el ejemplo I.

La copia muestra una imagen roja sobre un fondo blanco.

Ejemplo VI

Una mezcla de 250 g de sebacato de 2,4-diamino-6-morfolino-1,3,5-triazina 1/1; 20 g de metilcelulosa del tipo Tylose SL 5 (de Kalle A.G. Wiesbaden-Biebrich, Alemania), 50 g de estearilamida, y 1.000 ml de agua es molida en un molino de bolas durante 15 horas.

Con la dispersión así obtenida, un papel de base blanco de 80 g/m² para el proceso de diazotipia es recubierto con una capa que, después de secar, pesa aproximadamente 4 g/m².

El lado del papel así recubierto es sensibilizado con una solución que contiene 14 g de sal doble de cloruro de 4-N-etil-N-hidroxi-etilaminobenceno diazonio; 40 g de 2,3-dihidroxi-naftaleno-6-sulfonato de sodio; 10 g de ácido tartárico y 3 g de sulfato de alcohol laurílico técnico Duponol M.E. (de E. I. DuPont de Nemours and Co. Inc. Wilmington, Delaware USA) en 1.000 ml de agua, y es secado.

El papel de diazotipia así obtenido es expuesto a imagen y revelado tal como se describe en el ejemplo I.

La copia muestra una imagen azul sobre un fondo blanco.

328533



Ejemplo VII

Se prepara una solución disolviendo 100 g de 2,3-dihidroxinaftaleno-6-sulfonato de sodio; 10 g de sulfato de hidrógeno y potasio; 60 g de tiourea; 60 g de polivinilpirrolidona (valor K = 15) y 60 g de polialcohol vinílico en 2.000 ml de agua.

A) A una primera porción de 1.000 ml de esta solución se añaden 145 g de sebacato de 2-amino-1,3,5-triazina 1/1.

B) A la segunda porción de 1.000 ml de esta solución se añaden 200 g de sebacato de 2,4-diamino-1,3,5-triazina 1/1.

Los líquidos A y B son molidos en molinos de bolas durante 17 horas. A cada una de las dispersiones así preparadas se añaden 6 g de sal doble de cloruro de zinc y cloruro de 4-dimetilamino-benceno diazonio.

Con cada dispersión se recubre una hoja de papel de base blanco de 70 g/m² para el proceso de diazotipia. Después de recubrir, las hojas son secadas.

Los materiales de diazotipia revelables por calor y sensibles a la luz así obtenidos son expuestos a imagen y revelados tal como se describe en el ejemplo I. Las copias muestran una imagen azul sobre un fondo blanco.

Ejemplo VIII

Una mezcla que contiene 175 g de sebacato de 2,4-diamino-6-bencilamino-1,3,5-triazina 1/1; 20 g de resorcina; 5 g de ácido tartárico; 30 g de sílice no coloidal; 25 g de hidroxietilcelulosa; 0,04 ml de un agente antiespumante y 1.000 ml de agua, es molida en un molino de

328533



bolas durante 17 horas. Entonces 5 ml del agente humectante Scurool 0 y 8 g de sal doble de cloruro de zinc y cloruro de 4-morfolinobenceno diazonio, son añadidos a la dispersión.

5 Con el líquido sensibilizador así preparado es recubierto un papel de calco transparente de 80 g/m². Después de recubrir, la hoja es secada.

10 Una hoja de papel de diazotipia así obtenida es expuesta a imagen y revelada como en el ejemplo III. La copia muestra una imagen amarillo-pardo sobre una base amarillo-pardo velada y es apropiada como copia intermedia para posterior impresión sobre material de diazotipia.

Ejemplo IX

15 Una tela de reproducción transparente apropiada para su sensibilización es recubierta con una dispersión sensible a la luz preparada moliendo en un molino de bolas una mezcla que contiene 200 g de sebacato de 2,4-diamino-6-fenilamino-1,3,5-triazina 1/1; 2,5 g de ácido tartárico; 40 g de 2-hidroxinaftaleno-3,6-disulfonato de sodio; 20 g de polialcohol vinílico y 600 ml de agua y por
20 subsiguiente adición a la dispersión de 40 g de goma arábiga, 7 g de sulfato de hidrógeno y 4-morfolino-2,5-dietoxibenceno diazonio; 20 ml de agente humectante Scurool 0 y
25 300 ml de agua.

Después de recubrir, la tela es secada.

30 La hoja de la tela de diazotipia así obtenida es expuesta a imagen y revelada como en el ejemplo I. La copia muestra una imagen azul sobre un fondo transparente.

328533



Ejemplo X

Se prepara una dispersión moliendo en un molino de bolas una mezcla de 175 g de un producto formado por cantidades equimolares de 2-amino-4,6-bis(hidroximetilami-
5 no)-1,3,5-triazina (Lyofix DM de Ciba A.G. Basilea, Suiza) y ácido decano-1,10-dicarboxílico; 30 g de 2,3-dihidroxi-naftaleno-6-sulfonato de sodio; 20 g de resorcina; 20 g de polialcohol vinílico; 40 g de polivinilpirrolidona (valor K 30) y 1.000 ml de agua.

10 Después de moler se añaden a la dispersión 2,5 g de ácido oxálico y 7 g de sal doble de cloruro de zinc y de cloruro de 4-dimetilaminobenceno diazonio.

Un papel de base blanco de 80 g/m² para el proceso de diazotipia es sensibilizado con la dispersión sen-
15 sible a la luz así preparada. Después de recubrir, el papel es secado.

Una hoja del papel de diazotipia así obtenido es expuesta a imagen y revelada como en el ejemplo I. La copia muestra una imagen negra sobre un fondo blanco.

20

Ejemplo XI

Un papel de base blanco de 80 g/m² para el proceso de diazotipia es recubierto con una dispersión sensi-
25 ble a la luz preparada moliendo en un molino de bolas una mezcla que contiene 150 g de decano-1,10-dicarboxilato de 2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazina 1/1; 5 g de ácido cítrico; 33 g de 2,3-dihidroxi-naftaleno-6-sulfonato de sodio; 30 g de tiourea; 30 g de sílice no coloidal; 20 g de polialcohol vinílico; 50 g de polivinilpirrolidona (valor K 30) y 1.000 ml de agua, y añadiendo subsiguientemente 8
30



g de sulfato de hidrógeno y 4-morfolino-2,5-dietoxibenceno diazonio y 1 ml del agente humectante Scurol O. Después de recubrir, el papel es secado.

5. Una hoja del papel de diazotipia así obtenido es expuesta a imagen y revelada como en el ejemplo I. La copia muestra una imagen azul sobre un fondo blanco.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 1 de Julio de 1.965, bajo el número 65-08488 parcial, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

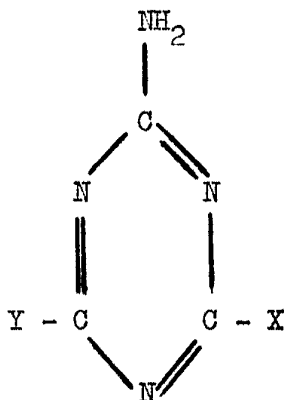
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1.- Un procedimiento para la fabricación de material de diazotipia revelable por calor, en que un compuesto diazónico, un componente de azo-copulación, un compuesto de reacción ácida y un agente revelador, están presentes sobre un material de soporte en íntima mezcla entre sí, ca
20 racterizado porque el agente revelador es aplicado al material de soporte con la ayuda de una dispersión acuosa de partículas finamente divididas con un tamaño medio de partículas entre 0,1 y 10 micras, habiéndose formado dicho compuesto por acción de un ácido alcano dicarboxílico
24 7.4.67.

328533



que tiene al menos 3 átomos de carbono en una cadena rec-
ta entre los grupos de ácido carboxílico sobre un compues-
to de fórmula general:



en la que X representa hidrógeno, alcoholo, alcoholo rami-

5 ficado, aralcoholo o un grupo de la fórmula: $-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}_1 \\ \searrow \text{R}_2 \end{array}$, Y

representa hidrógeno o un grupo de fórmula $-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}_3 \\ \searrow \text{R}_4 \end{array}$, R₁

y R₂ representan átomos o grupos de átomos idénticos o di-
ferentes seleccionados entre átomos de hidrógeno, grupos
alcoholo, alcoholo ramificado, alcoholo insaturado, ci-
cloalcoholo y aralcoholo, o representan los átomos reque-
ridos para completar un anillo heterocíclico, R₃ y R₄ re-
representan átomos o grupos de átomos idénticos o diferen-
tes seleccionados entre átomos de hidrógeno, grupos alco-
hilo, alcoholo ramificado, alcoholo insaturado, cicloalco-
10 hilo y aralcoholo, o representan los átomos requeridos pa-
15 ra completar un anillo heterocíclico, o R₃ representa un
átomo de hidrógeno y R₄ representa un grupo arilo.

7.4.67.

328533



2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 1, caracterizado porque la capa que comprende el
agente revelador contiene también un aglutinante sintéti-
co hidrófilo, estando el aglutinante presente en la dis-
persión de la sustancia reveladora.

5

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 1, caracterizado porque el agente revelador ha
sido formado por cantidades equimolares de un derivado de
triazina tal como se define en la reivindicación 1 y el
ácido dicarboxílico.

10

4.- Un procedimiento de acuerdo con las reivin-
dicaciones 1 a 3, caracterizado porque el agente revela-
dor ha sido formado por cantidades equimolares de un deri-
vado de triazina tal como se define en la reivindicación
1, y un ácido alcano dicarboxílico con 6 a 12 átomos de
carbono.

15

5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 4, caracterizado porque el agente revelador ha
sido formado por cantidades equimolares de melamina y un
ácido alcano dicarboxílico con 9 a 12 átomos de carbono.

20

6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 2, caracterizado porque el aglutinante es polivi-
nilpirrolidona.

7.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 6, caracterizado porque el aglutinante es una
mezcla de polivinilpirrolidona con polialcohol vinílico.

25

8.- Un procedimiento para la fabricación de
material de diazotipia revelable por calor.

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

30

7.4.67.

328533¹³



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

Madrid,

13 ABR 1967

P. A.

Alberto del Elzaburu
[Handwritten signature]

G.D.S.
7.4.67.