

328588

P.- 32.386

B.O. 4059 HBr



328588

328588

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CHEMISCHE FABRIEK L. VAN DER GRINTEN N.V.,  
entidad holandesa, establecida en Venlo, Holanda, por:  
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE MATERIALES  
PARA DIAZOTIPIA"

=====

5 La presente invención se refiere a compuestos diazo sensibles a la luz, de un tipo nuevo, y a un material para diazotipia sensibilizado con estos compuestos diazo. Este material para diazotipia puede ser: el llamado material para diazotipia de un componente, que se revela con un líquido que contiene un componente de copulación azoica; el llamado material para diazotipia de dos componentes, que se revela con ayuda de vapor de amoníaco; o un material para diazotipia revelable térmicamente.

328588

328538



Además de buena sensibilidad a la luz y actividad adecuada de copulación, los compuestos diazo para sensibilizar materiales para diazotipia deben tener buena estabilidad, y dar productos de fotodescomposición que sean total o casi totalmente incoloros, que no presenten ningún, o casi ningún, manchado cuando se exponen a la luz, y que no reaccionen de forma activa con los compuestos diazo, para producir colorantes.

El material para diazotipia sensibilizado con un compuesto diazo de estabilidad insuficiente tiene mala calidad de mantenimiento. La mala calidad de mantenimiento puede aparecer por disminución de la concentración de compuesto diazo, debido a descomposición gradual, de forma que en el transcurso del tiempo se obtienen copias con imágenes de colorantes azoico de mala densidad.

El calor tiene influencia aceleradora en la descomposición de los compuestos diazo. En la práctica, los materiales para diazotipia están expuestos a veces a temperaturas de 40 a 50°C, por ejemplo durante su transporte en verano. En los últimos años ha aumentado mucho el interés por los materiales para diazotipia revelables térmicamente. Para revelarlo, el material para diazotipia se calienta a temperaturas de 120 a 180°C. En consecuencia, tiene a menudo gran importancia que los compuestos diazo tengan buena estabilidad térmica.

En los últimos años han entrado en uso compuestos diazo muy sensibles a la luz, para sensibilizar materiales para diazotipia. Estos compuestos son principalmente compuestos diazo de benceno, que tienen un grupo amino terciario en posición para, respecto al grupo diazo, y un

# 328588



grupo hidroxilo eterificado en posición meta, y posiblemente otro sustituyente, tal como alcoxi, alcoholilo o halógeno, en posición para respecto al grupo hidroxilo eterificado.

5                   La memoria descriptiva de la patente británica 867.629 describe compuestos diazo de fórmula general según la fig. 1, donde X es un anión,  $R_1$  y  $R_2$  representan grupos alcoholilo de 4 átomos de carbono como máximo, y  $R_3$  un grupo alcoholilo de 4 átomos de carbono como máximo, o  
10 un grupo aralcoholilo de 7 átomos de carbono como máximo.

                  La memoria descriptiva de la patente británica 888.598 describe compuestos diazo de fórmula general según la fig. 2, donde X es un anión, Y es un átomo de hidrógeno o halógeno, o un grupo alcoholilo o alcoxi,  $R_4$  representa un grupo alcoholilo,  $R_5$  un grupo alcoholilo de 3 átomos de carbono como máximo, y  $R_6$  un grupo ciclohexilo.  
15

                  La Memoria descriptiva de la patente británica 919.037 describe compuestos diazo de fórmula general según la fig. 3, donde X es un anión, Y representa, por ejemplo, un átomo de hidrógeno o halógeno, o un grupo metilo, alcoxi o fenoxi,  $R_7$  un grupo fenilo, sustituido o no sustituido, y  $R_8$  y  $R_9$  un grupo alcoholilo, cicloalcoholilo o aralcoholilo.  $R_8$  y  $R_9$ , junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, puede formar también un anillo heterocíclico.  
20  
25

                  El material para diazotipia manufacturado con compuestos diazo de las fórmulas de las figs. 1, 2 y 3 es muy atractivo, debido a su gran sensibilidad a la luz. Puede ser un material para diazotipia de un componente, así como material para diazotipia de dos componentes. Por  
30

328588



revelado con reveladores de floroglucina débilmente alcalinos, tal material para diazotipia de un componente suministra copias con imágenes marrones de colorantes azoico, y por revelado con reveladores de floroglucina débilmente ácidos, tamponizados (si el compuesto diazo usado tiene la actividad de compulaci3n suficientemente alta para permitir el revelado con un líquido débilmente ácido) produce copias con imágenes oscuras, a menudo incluso negras, de colorante azoico. Entre estos compuestos diazo, forman clase aparte aquellos según las fórmulas de las figs. 2 y 3, donde Y representa un grupo hidroxilo eterificado. Tienen una sensibilidad a la luz considerablemente menor, pero presentan mayor estabilidad térmica, es decir, son más capaces de resistir el almacenamiento en atmósfera caliente. Los otros compuestos diazo según las fórmulas de las figs. 1, 2 y 3 son muy interesantes, debido a su mayor sensibilidad a la luz, pero su estabilidad térmica es demasiado baja, de forma que los materiales para diazotipia sensibilizados con ellos no soportan suficientemente el almacenamiento en habitaciones calientes. Cuando tales materiales se almacenan durante algunos días a temperaturas de 40 a 50°C, ya presentan una reducci3n considerable de la concentraci3n diazo. Cuando los compuestos diazo según las fórmulas antes mencionadas se usan en un material para diazotipia revelable térmicamente, las copias hechas con este material presentan a menudo débiles imágenes de colorante azoico, como resultado de la pirólisis del compuesto diazo durante el revelado.

La invenci3n se refiere a compuestos diazo muy sensibles a la luz, de un tipo nuevo, y a un material pa-

328588



ra diazotipia sensibilizado con estos compuestos, el cual material no presenta los inconvenientes antes descritos respecto a los materiales conocidos, o los presenta en me nor grado.

5 Los compuestos diazo según la invención satisfacen a la fórmula general de la fig. 4, donde X es un anión,  $R_1$  representa un grupo alcoholo, alcoholo ramificado, alcoholo insaturado, cicloalcoholo o aralcoholo, sustituidos o no sustituidos; CO- $R_2$  representa un grupo acilo;  $R_3$  representa un grupo alcoholo, alcoholo ramificado, alcoholo insaturado, cicloalcoholo, aralcoholo o arilo, sustituido

10 o no sustituido; y  $-N \begin{matrix} / R_4 \\ \backslash R_5 \end{matrix}$  representa un grupo amino

15 terciario, incluyendo también anillos heterocíclicos saturados que, mediante el átomo de nitrógeno que forma parte del anillo, están unidos al núcleo fenílico que lleva el grupo diazo.

En la definición anterior, por acilo se ha de entender el radical - CO -  $R_2$ , donde  $R_2$  puede ser un hidrógeno, o un radical orgánico de tipos muy variables. Tal interpretación amplia del término acilo es corriente en la literatura relativa al procedimiento de diazotipia. Véanse, por ejemplo, las Memorias descriptivas de las patentes británicas nº. 615.774, 347.430 y 539.031.

25 Son compuestos diazo muy adecuados para sensibilizar un material para diazotipia, según la invención, aquellos que satisfacen a la fórmula general de la fig. 4, donde X es un anión;  $R_1$  representa un grupo alcoholo, alcoholo ramificado, alcoholo insaturado, cicloalcoholo o

30

328588



aralcohilo, sustituidos o no sustituidos;  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo, alcoholo ramificado, alcoholo insaturado, cicloalcoholo, aralcoholo o arilo, sustituidos o no sustituidos, o un grupo alcoxi, 5  
alcoxi ramificado, alcoxi insaturado, cicloalcoxi, aralcoholo o ariloxi, sustituidos o no sustituidos;  $R_3$  representa un grupo alcoholo, alcoholo ramificado, alcoholo insaturado, cicloalcoholo, aralcoholo o arilo, sustituido o no sustituido;  $R_4$  representa un grupo alcoholo, alcoholo 10  
ramificado o aralcoholo, sustituido o no sustituido; y  $R_5$  representa un grupo alcoholo, alcoholo ramificado, aralcoholo o cicloalcoholo, sustituidos o no sustituidos.

Exactamente igual que los compuestos diazo según las fórmulas de las figs. 1, 2 y 3, aquellos según la 15  
invención son muy sensibles a la luz, y tienen mayor actividad de copulación y mayor estabilidad térmica que los compuestos diazo correspondientes sin el sustituyente amino en posición orto. Con los componentes de copulación azoica corrientemente usados en el procedimiento de diazotipia, producen colorantes azoicos tanto de color claro 20  
como oscuros. Con fenoles polivalentes, tales como resorcina y floroglucina, se copulan formando colorantes azoicos más oscuros que los de los compuestos diazo según las fórmulas de las figs. 1, 2 y 3.

En consecuencia, el material para diazotipia sensibilizado con compuestos diazo según la invención es, 25  
desde luego, muy sensible a la luz, tiene mayor velocidad de revelado, y soporta las temperaturas altas mejor que el material comparable para diazotipia, sensibilizado con un compuesto correspondiente sin el sustituyente amino en 30

328588



posición orto.

Los compuestos diazo según la invención son adecuados para sensibilizar material para diazotipia de un componente y material para diazotipia de dos componentes, y, debido a su buena estabilidad térmica, son también muy adecuados para su uso en material para diazotipia revelable térmicamente, ya que su pirólisis durante el revelado de tal material es relativamente pequeña.

Los compuestos diazo según la invención, con un grupo alcoxi ligero en posición meta, y un grupo amino terciario ligero en posición para, tal como dimetilamino, dietilamino, di-(2'-hidroxietil)-amino, o un grupo morfolino, piperidino o pirrolidino, son más adecuados para su uso en materiales para diazotipia de dos componentes, en los que se prefieren generalmente los compuestos diazo de copulación relativamente más lenta. Debido a su mayor actividad de copulación, los compuestos con un grupo N-alcohol-N-aralcoholamino o un grupo N-alcohol-N-cicloalcoholamino en posición para, así como aquellos con, por ejemplo, un grupo benciloxi o fenoxi en posición meta, son más adecuados para la sensibilización de materiales para diazotipia de un componente, incluso para materiales tales que se puedan revelar con los reveladores tamponizados débilmente ácidos, que son muy preferidos, debido a su gran calidad de mantenimiento.

Son compuestos diazo muy atractivos aquellos según la fórmula de la fig. 4, donde X es un anión, R<sub>1</sub> representa un grupo alcohol, sustituido o no sustituido, de 4 átomos de carbono como máximo, R<sub>2</sub> representa un grupo alcoxi, sustituido o no sustituido, de 4 átomos de carbono



no como máximo,  $R_3$  representa un grupo fenilo sustituido o no sustituido,  $R_4$  y  $R_5$  representan grupos alcohol de cadena recta, sustituidos o no sustituidos, de 4 átomos de carbono como máximo. El material para diazotipia sensibilizado con estos compuestos tiene mejor calidad de mantenimiento, y mayor velocidad de revelado, que el material que contiene un compuesto diazo según la fórmula de la fig. 3, donde Y es un átomo de halógeno y  $R_8$  y  $R_9$  son grupos alcohol. Dichos compuestos diazo según la fórmula de la fig. 3 se usan, en la práctica, en gran escala, para sensibilizar materiales para diazotipia. Comparado con estos materiales para diazotipia, el material en cuestión produce, además, unas copias que presentan una imagen negra de colorante azoico, más atractiva, cuando se emplea un revelador de floroglucina débilmente ácido, tamponizado.

Son compuestos diazo igualmente atractivos aquellos según la fórmula de la fig. 4, donde X es un anión,  $R_1$ ,  $R_3$  y  $R_4$  representan grupos alcohol de 4 átomos de carbono como máximo,  $R_2$  representa un grupo alcoxi, benciloxi o fenoxi, sustituidos o no sustituidos, y  $R_5$  representa un grupo ciclohexilo.

El material para diazotipia sensibilizado con estos compuestos es también adecuado para el revelado con reveladores de floroglucina tamponizados, débilmente ácidos, y también produce copias con imágenes negras finas, de colorante azoico, pero además es más sensible a la luz, en un 15%.

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

328588



4-diazo-3-N-metil-N-formilamino-2-metoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-N-metil-N-etoxicarbonilamino-2-metoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-N-metil-N-etoxicarbonilamino-2,2'-etoxietoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-N-metil-N-etoxicarbonilamino-2-isobutoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-N-metil-N-etoxicarbonilamino-2-benciloxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-N-metil-N-etoxicarbonilamino-2-ciclopentoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-N-metil-N-etoxicarbonilamino-2-aliloxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-N-metil-N-etoxicarbonilamino-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-N-metil-N-etoxicarbonilamino-2-metoxi-N-metil-N-ciclohexilanilina, 4-diazo-3-N-metil-N-etoxicarbonilamino-2-(4'-clorofenoxi)-N-metil-N-ciclohexilanilina, 4-diazo-3-N-metil-N-etoxicarbonilamino-2-metoxi-N-metil-N-bencilanilina, 4-diazo-3-N-metil-N-etoxicarbonilamino-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-di-(2'-etoxicarboniloxietil)-anilina, 4-diazo-3-N-metil-N-etoxicarbonilamino-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-di-(2'-cloroetil)-anilina, 4-diazo-3-N-metil-N-etoxicarbonilamino-2-metoxi-N-ciclohexil-N-bencilanilina, 4-diazo-3-N-(2'-dietilaminoetil)-N-etoxicarbonilamino-2-metoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-N-n-propil-N-etoxicarbonilamino-2-metoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-N-isobutil-N-etoxicarbonilamino-2-metoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-N-ciclohexil-N-etoxicarbonilamino-2-metoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-N-bencil-N-etoxicarbonilamino-2-metoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-N-metil-N-2'-cloroetiloxicarbonilamino-2-metoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-N-metil-N-ciclohexilcarbonilamino-2-metoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-N-metil-N-benciloxicarbonilamino-2-metoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-N-metil-N-fenoxicarbonilamino-2-meto-



xi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-N-metil-N-acetilamino-2-  
metoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-N-metil-N-cloroaceti-  
lamino-2-metoxi-N,N-dimetilanilina, di-(N-metil-N-2'-diazo-  
5'-dimetilamino-6'-metoxifenilamida) del ácido adípico,  
5 4-diazo-3-N-metil-N-aliloxycarbonilamino-2-metoxi-N,N-di-  
metilanilina, 4-diazo-3-N-alil-N-etoxicarbonilamino-2-me-  
toxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-N-metil-N-benzoilamino  
-2-metoxi-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-3-N-metil-N-isobuto-  
xicarbonil-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-dimetilanilina, N-(4-  
10 diazo-3-N-metil-N-etoxicarbonilamino-2-metoxifenil)-morfo-  
lina, N-(4-diazo-3-N-metil-N-etoxicarbonilamino-2-metoxi-  
fenil)-N'-etoxicarbonilpiperazina-1,4.

Los compuestos diazo se pueden usar como sales  
de diazonio, por ejemplo como cloruro, sulfato, sultato  
15 ácido o fosfato de diazonio, o como sal doble con cloruro  
metálico, tal como clorocincato y cloroestannato, como bo-  
rofluoruro de diazonio, o como arilsulfonato de diazonio.

Se pueden aplicar en el material para diazoti-  
pia individualmente, mezclados entre sí, o en mezcla con  
20 compuestos diazo de otros tipos. No hace falta decir que  
a medida que el material para diazotipia según la inven-  
ción tiene mayor contenido de otro compuesto diazo, pre-  
sentará en menor grado las ventajas específicas de los  
compuestos diazo según la invención.

25 Con los compuestos diazo según la invención se  
pueden sensibilizar los soportes corrientes, tales como  
papel, papel vegetal, papel de placas de impresión, papel  
tela, papel tela opaco, papel sintético, hojas metálicas,  
fibra de vidrio, película de poliéster, y similares. El  
30 compuesto diazo puede incorporarse, o no, en una capa de

328588



película hidrófila o hidrófuga, que, si se desea, se ha anclado al soporte con ayuda de una o más capas intermedias.

5 En el material para diazotipia según la invención se pueden usar los agentes auxiliares usuales, por ejemplo ácidos, tal como ácido cítrico, ácido tartárico, ácido bórico y ácido fosfórico; estabilizadores, tal como ácidos benceno- y naftalenosulfónicos, ácido p-fenosulfónico, y sus sales solubles en agua; sales metálicas tales como cloruro de cinc, cloruro de magnesio, sulfato de níquel, y alumbre; sustancias que sirven para reforzar la velocidad de revelado, tales como glicerina, polietilenglicol, urea, tiosinamina, y similares; sustancias que perfeccionan las propiedades de superficie, tales como 15 dióxido de silicio finamente dividido (coloidal o no coloidal), óxido de aluminio, sulfato bórico, almidón de arroz, etc; aglutinantes tales como goma arábiga, éteres de celulosa, derivados de almidón, polialcohol vinílico; dispersiones de resinas sintéticas, tal como dispersiones de poliacetato de vinilo catiónico, no iónico y aniónico. 20

A menudo varía la composición y acidez de los reveladores de floroglucina que se usan en el procedimiento de diazotipia con un componente. A continuación se describen dos reveladores de floroglucina débilmente ácidos, 25 y un revelador de floroglucina débilmente alcalino, que se emplean en la práctica y se usan para revelar en un cierto número de los ejemplos siguientes.

El revelador A es una solución de 4 g de floroglucina, 0,1 g de acetoacetanilida, 3 ml de 2-etilhexilsulfato sódico, 15 g de azúcar de remolacha, 2,5 g de 30



ácido benzoico, 14 g de benzoato sódico, 135 g de formato sódico, en 1000 ml de agua. El pH de este líquido es de aproximadamente 5,8.

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

10 El revelador C es una solución de 30 g de tiourea, 5,4 g de floroglucina, 6,5 g de resorcina, 1 g de hidroquinona-monosulfonato potásico, 5 g de sorbita, 15 g de azúcar de remolacha, 50 g de tetraborato potásico (5 aq.), 1,5 g de isopropilnaftalenosulfonato sódico, en  
15 1000 ml de agua. El pH de este líquido es de aproximadamente 9.

#### Ejemplo 1

20 Se prepara una solución general de 20 g de la sal sódica del ácido 2,7-dihidroxinaftaleno-3,6-disulfónico, 60 g de ácido tartárico, y 100 ml de ácido clorhídrico (dens. 1,19), en 60 ml de propanol-2 y 1900 ml de agua.

Se toman dos porciones de 1 litro del líquido.

25 A. En una de las porciones se disuelve una cantidad de la sal doble cloruro de 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-metil-N-formilaminobencenodiazonio, cloruro estánnico, preparada como se describe más adelante, tal que se obtiene una solución de 0,04 moles de sal de diazonio.

30 B. Con la otra porción de la solución general se prepara una solución de 0,04 moles de la sal doble clo

328588



ruro de 4-dimetilamino-3-metoxibencenodiazonio, cloruro de cinc.

5 Con cada una de las soluciones se sensibiliza un papel blanco de base para el procedimiento de diazotipia, de 80 g/m<sup>2</sup>. Las hojas se marcan con A y B, respectivamente. Una tira de cada una de las dos hojas se expone para formar imagen, bajo un dibujo a tinta en papel vegetal, hasta que se ha blanqueado completamente el compuesto diazo debajo de las partes del dibujo desprovistas de imagen.

10 Luego se revelan las tiras con vapor de amoníaco. La copia de la tira cortada de la hoja A presenta una imagen púrpura sobre fondo blanco. La copia de la tira cortada de la hoja B presenta una imagen violeta/marrón claro sobre fondo blanco.

15 Otra tira de las hojas A y B se almacena, con una envoltura cerrada, estanca a la humedad, como se usa corrientemente para los materiales para diazotipia, durante unas decenas de horas, en una habitación en la que reina una temperatura de aproximadamente 50°C. Después de esto,

20 las tiras se exponen para formar imagen, bajo un dibujo transparente a tinta, hasta que se ha blanqueado completamente el compuesto diazo debajo de las partes del dibujo desprovistas de imagen, y luego se revelan las tiras con vapor de amoníaco. La tira A presenta una imagen púrpura fuerte, y la tira B presenta una imagen violeta/marrón débil, ambas sobre fondo blanco.

25

El compuesto diazo usado según la invención se preparó como sigue:

30 Se convirtió 2,3-dicloronitrobenceno en 3-cloro-2-metoxinitrobenceno, con metanolato sódico. El grupo ni



tro de este producto se redujo a grupo amino, que se tos  
16. La 3-cloro-2-metoxi-N-tosilanilina se nitró, metiló y  
saponificó. La 4-nitro-3-cloro-2-metoxi-N-metilanilina asi  
5 obtenida, que funde a 128°C, se volvió a metilar, forman-  
do 4-nitro-3-cloro-2-metoxi-N,N-dimetilanilina. El átomo  
de cloro de este compuesto se reemplazó por un grupo meti  
lamino, y luego se aciló el grupo metilamino con ácido  
fórmico. A partir de la 4-nitro-3-N-metil-N-formilamino-2-  
10 metoxi-N,N-dimetilanilina se preparó la sal de diazonio  
antes indicada, de la forma usual, por reducción y diazota-  
ción. El colorante azoico de este compuesto de diazonio  
con 1-fenil-3-metilpirazolona-5 funde a 168°C.

#### Ejemplo 2

15 Se prepara una solución general de 80 g de la  
etanolamida del ácido 2,4-dihidroxibenzoico y 60 g de áci-  
do tartárico, en 600 ml de etanol (96%) y 1500 ml de agua.

Se toman dos porciones de 1 litro del líquido.

20 A. En una de estas porciones se disuelve una  
cantidad de la sal doble cloruro de 4-dimetilamino-3-meto-  
xi-2-N-metil-N-acetilaminobencenodiazonio, cloruro de  
cinc, preparada como se describe más adelante, tal que se  
obtiene una solución de 0,04 moles de la sal de diazonio.

25 B. Con la otra porción de la solución general  
se prepara una solución de 0,04 moles de la sal doble clo-  
ruro de 4-dimetilamino-3-metoxibencenodiazonio, cloruro  
de cinc.

30 Con cada una de las soluciones se sensibiliza un  
papel vegetal natural, con apresto, de 80 g/m<sup>2</sup>. Las hojas  
se marcan con A y B, respectivamente. Una tira de cada

328588



una de las dos hojas se expone para formar imagen, bajo un dibujo a tinta en papel vegetal, hasta que se ha blanqueado completamente el compuesto diazo debajo de las partes del dibujo desprovistas de imagen. Luego se revelan las tiras con vapor de amoniaco. Las copias presentan una imagen marrón fuerte sobre fondo transparente.

Otra tira de las hojas A y B se almacena, con una envoltura cerrada, estanca a la humedad, como se usa corrientemente para los materiales para diazotipia, durante algunas decenas de horas, en una habitación en la que reina una temperatura de aproximadamente 50°C. Después de esto, las tiras se exponen para formar imagen, bajo un dibujo a tinta transparente, hasta que se ha blanqueado completamente el compuesto diazo debajo de las partes del dibujo desprovistas de imagen. Las tiras se revelan con vapor de amoniaco. La tira A presenta una imagen marrón fuerte, y la tira B presenta una imagen marrón débil, sobre fondo transparente.

El compuesto diazo usado según el ejemplo se preparó como sigue:

Se convirtió 4-nitro-3-metilamino-2-metoxi-N,N-dimetilanilina, preparada como se describe en el Ejemplo 1, en 4-nitro-3-N-metil-N-acetilamino-2-metoxi-N,N-dimetilanilina, con cloruro de acetilo. A partir de este producto se obtuvo la sal de diazonio antes mencionada, de la forma usual, por reducción y diazotación. El colorante azoico de este compuesto de diazonio con 1-fenil-3-metilpirazolona-5 funde a 188°C.

### Ejemplo 3

Una placa de impresión planográfica, de papel



del tipo Rotaprint C3, se sensibiliza con una solución que contiene 30 g de la sal doble cloruro de 4-N-metil-N-ciclohexilamino-3-(4'-clorofenoxi)-2-N-metil-N-etoxicarbonilaminobencenodiazonio, cloruro de cinc, 200 ml de etanol (96%) y 800 ml de agua, y se seca.

La placa de impresión, sensible a la luz, tiene excelente calidad de mantenimiento. Se expone para formar imagen, bajo un dibujo transparente a tinta, hasta que se ha blanqueado completamente el compuesto diazo debajo de las partes del dibujo desprovistas de imagen. La imagen sobre la placa de impresión se revela humedeciendo el lado de la imagen de la placa, con una solución de 12 g de floroglucina, 11 g de ácido cítrico, 87 g de fosfato disódico 2 aq., en 1000 ml de agua.

Luego se lava la placa con una esponja, con agua.

La placa presenta una imagen negra, que absorbe la tinta de forma muy selectiva. Con la placa se pueden hacer 50 copias buenas en offset.

El compuesto diazo obtenido según el ejemplo se preparó como sigue:

Se fundió 2,3-dicloronitrobenceno con 4-clorofenol e hidróxido potásico. El 3-cloro-2-(4'-clorofenoxi)nitrobenceno se redujo y tosilo a 3-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N-p-tosilanilina. Este producto se metiló, saponificó y ciclohexiló, formando 3-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N-metil-N-ciclohexilanilina. Este producto se nitró, se reemplazó su átomo de cloro por un grupo metilamino, y este grupo se aciló con clorometanoato de etilo. A partir de la 4-nitro-3-N-metil-N-etoxicarbonilamino-2-(4'-clorofenoxi)

328588



-N-metil-N-ciclohexilamnilina, que funde a de 163 a 164°C, se obtuvo la sal de diazonio antes mencionada, de la forma usual, por reducción y diazotación.

Ejemplo 4

5

A. Un papel blanco de base para el procedimiento de diazotipia, de 80 g/m<sup>2</sup>, se sensibiliza con una solución que contiene 33 g de la sal doble cloruro de 4-N-metil-N-bencilamino-3-metoxi-2-N-metil-N-etoxicarbonilamino benzenodiazonio, cloruro de cinc, 5 g de ácido tartárico, 30 ml de dispersión acuosa de poliacetato de vinilo Vinnapas H.60 (de Wacker-Chemie G.m.b.H. de Munich, Alemania), en 1000 ml de agua, y se seca.

15

B. Otra hoja del papel blanco de base para el procedimiento de diazotipia, de 80 g/m<sup>2</sup>, se sensibiliza con una solución que contiene 32 g de la sal doble cloruro de 4-N-metil-N-ciclohexilamino-3-metoxi-2-N-metil-N-etoxicarbonilaminobenzenodiazonio, cloruro de cinc, 5 g de ácido tartárico, 30 ml de Vinnapas H.60, en 1000 ml de agua, y se seca.

20

Hay presentes en ambas hojas aproximadamente 0,42 milimoles de compuesto diazo por m<sup>2</sup>. Ambas hojas se exponen para formar imagen, bajo un dibujo transparente a lápiz, hasta que justamente se ha blanqueado en la hoja B el compuesto diazo debajo de las partes del dibujo desprovistas de imagen. Luego se revelan ambas hojas con el revelador A.

25

La copia de la hoja A presenta una imagen azul-negra sobre fondo gris nebuloso. La copia de la hoja B presenta también una imagen azul-negra pero sobre un fondo

30

328588



blanco brillante, completamente blanqueado. El compuesto diazo usado en el líquido sensibilizador A es menos sensible a la luz que el compuesto usado en el líquido sensibilizador B.

5 Los compuestos diazo usados según la invención se prepararon como sigue:

A. Se benciló 4-nitro-3-cloro-2-metoxi-N-metilnilina, preparada de la forma descrita en el Ejemplo 1. Luego se reemplazó el átomo de cloro, con monometilamina, por un grupo metilamino, que se aciló con clorometanoato de etilo. A partir de la 4-nitro-3-N-metil-N-etoxicarbonilamino-2-metoxi-N-metil-N-bencilanilina se obtuvo la sal de diazonio antes mencionada, de la forma usual, por reducción y diazotación. El colorante azoico de este compuesto de diazonio con 1-fenil-3-metilpirazolona-5 funde a de 164 a 165°C.

B. Se metiló, saponificó y ciclohexiló 3-cloro-2-metoxi-N-tosilanilina. Se nitró la 3-cloro-2-metoxi-N-metil-N-ciclohexilanilina así obtenida, y luego se reemplazó el átomo de cloro, con monometilamina, por un grupo metilamino, que se aciló con clorometanoato de etilo. A partir de la 4-nitro-3-N-metil-N-etoxicarbonilamino-2-metoxi-N-metil-N-ciclohexilanilina se obtuvo la sal de diazonio, de la forma usual, por reducción y diazotación. El colorante azoico de este compuesto de diazonio con 1-fenil-3-metilpirazolona-5 funde a 155°C.

#### Ejemplo 5

Se prepara una dispersión de oxalato de di-(octadecilamonio), moliendo una mezcla de 20 g de oxalato de

328588



di-(octadecilamonio), 1,5 g de ácido oxálico, 4 g de polialcohol vinílico, del tipo Rhodoviol 4/20 P (de Rhone Poulenc S.A., París, Francia), y 80 ml de agua, durante 20 horas en un molino de bolas.

5 Con la dispersión así obtenida se aplica una capa de aproximadamente  $6 \text{ g/m}^2$ , peso en seco, sobre papel blanco de base para el procedimiento de diazotipia, de  $70 \text{ g/m}^2$ .

10 El papel así pretratado se sensibiliza con una solución que contiene 14,7 g de la sal doble cloruro de 4-dimetilamino-3-isobutoxi-2-N-metil-N-etoxicarbonilamino benzenodiazonio, cloruro estánnico, 25 g de la sal sódica del ácido 2,7-dihidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico, 25 g de ácido oxálico, 30 g de almidón de arroz, 50 g de polialcohol vinílico (del tipo Rhodoviol 4/20 P), 1 ml de agente humectante Scuro1 0 (de Rhone-Poulenc S.A.) a base de óxido de etileno polimerizado, en 1000 ml de agua, y se  
15 seca.

20 Una hoja del material para diazotipia así obtenido se expone para formar imagen, bajo una carta escrita a máquina por un lado, hasta que se ha blanqueado completamente el compuesto diazo debajo de las partes de la carta desprovistas de imagen. Luego se revela la hoja, guiándola por un rodillo metálico con una temperatura de  
25 aproximadamente  $150^{\circ}\text{C}$  en la superficie.

La copia presenta una imagen violeta fuerte sobre fondo violeta nebuloso.

30 Si en vez del compuesto diazo antes mencionado se hubiera usado el compuesto correspondiente, sin sustituyente en corto, se habrían obtenido copias con una ima-

328588



gen violeta-marrón borrosa. Debido a la pirólisis relativamente grande del compuesto diazo, que tiene lugar durante el revelado, la imagen de la copia es notablemente menos intensa.

5 El compuesto diazo usado en el ejemplo se preparó como sigue:

Se deseterificó 2-metoxi-3-cloronitrobenceno, y se convirtió en 3-cloro-2-isobutoxinitrobenceno, con bromuro de isobutilo. Este producto fue reducido, tosilado y  
10 nitrado. La 4-nitro-3-cloro-2-isobutoxi-N-tosilanilina se metiló, saponificó y metiló nuevamente. El átomo de cloro de la 4-nitro-3-cloro-2-isobutoxi-N,N-dimetilanilina se reemplazó por un grupo monometilamino, que luego se aciló con clorometanoato de etilo. A partir de la 4-nitro-3-N-  
15 metil-N-etoxicarbonilamino-2-isobutoxi-N,N-dimetilanilina se obtuvo la sal de diazonio antes mencionada, de la forma usual, por reducción y diazotación. El colorante azoico de este compuesto de diazonio con 1-fenil-3-metilpirazolona-5 funde a 162°C.

20

#### Ejemplo 6

Se prepara una solución de 5 g de ácido cítrico en 30 ml de isopropanol y 970 ml de agua.

Se toman seis porciones de 100 ml de esta solución. A estas porciones se añade, respectivamente:  
25

A. 1,13 g de la sal doble cloruro de 4-dimetilamino-3-metoxibencenodiazonio, cloruro de cinc.

B. 1,53 g de la sal doble cloruro de 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-metil-N-etoxicarbonilaminobencenodiazonio, cloruro de cinc.  
30

328588-1



C. 1,90 g de la sal doble cloruro de 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-n-propil-N-etoxicarbonilaminobencenodiazonio, cloruro estánnico.

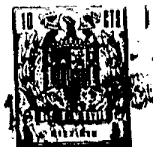
5 D. 1,95 g de la sal doble cloruro de 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-isobutil-N-etoxicarbonilaminobencenodiazonio, cloruro estánnico.

E. 2,05 g de la sal doble 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-ciclohexil-N-etoxicarbonilaminobencenodiazonio, cloruro estánnico.

10 F. 1,83 g de la sal doble cloruro de 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-bencil-N-etoxicarbonilaminobencenodiazonio, cloruro de cinc.

Con cada solución se sensibilizó una hoja de papel blanco de base para el procedimiento de diazotipia, que se había pretratado con sílice no coloidal, de tal forma que el papel contiene aproximadamente 0,5 milimoles de compuesto diazo por  $m^2$ , y se seca hasta que el papel tiene un contenido de humedad de aproximadamente 3%. Los papeles sensibles a la luz obtenidos tienen prácticamente la misma sensibilidad a la luz. Una primera tira de ellos se expone para formar imagen, bajo un dibujo transparente a lápiz, hasta que se ha blanqueado casi completamente el compuesto diazo debajo de las partes del dibujo desprovistas de imagen. Luego se revelan con el revelador B. La copia de la hoja A no presenta revelado apenas. Las otras copias se revelan rápidamente, como consecuencia de la mucho mayor actividad de copulación de los compuestos diazo. La copia de la hoja B presenta una imagen violeta-marrón muy oscura, sobre fondo violeta-marrón nebuloso. Las copias de las hojas C y D presentan una imagen negra sobre

15  
20  
25  
30



fondo marrón-gris nebuloso. Las copias de las hojas E y F presentan una imagen negra sobre fondo azul-gris nebuloso.

5 Una segunda tira de las hojas A, B, C, D, E y F se almacena durante algunos días, en una envoltura estanca a la humedad, a temperatura de 50°C. Luego se exponen las tiras para formar imagen, bajo un dibujo transparente a tinta, hasta que se ha blanqueado completamente el compuesto diazo debajo de las partes del dibujo desprovistas  
10 de imagen. Luego se revelan las tiras con el revelador C, con el que también el papel A da un revelado completo.

Las tiras B, C, D, E y F presentan una imagen mucho más intensa que la tira A, debido en gran parte a que el compuesto diazo de la tira A se ha descompuesto du  
15 rante el almacenamiento.

Los compuestos diazo según la invención usados en el ejemplo se prepararon como sigue:

La 4-nitro-3-cloro-2-metoxi-N,N-dimetilanilina preparada como se describe en el Ejemplo 1 se hizo entrar  
20 en reacción con metilamina, y luego se aciló con clorometanoato de etilo. Se obtuvo 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-metil-N-etoxicarbonilaminonitrobenceno.

La 4-nitro-3-cloro-2-metoxi-N,N-dimetilanilina se hizo entrar en reacción con n-propilamina, y luego se  
25 aciló con clorometanoato de etilo. Se obtuvo 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-n-propil-N-etoxicarbonilaminonitrobenceno.

La 4-nitro-3-cloro-2-metoxi-N,N-dimetilanilina se hizo entrar en reacción con isobutilamina, y luego se  
30 aciló con clorometanoato de etilo. Se obtuvo 4-dimetilamino-3-metoxi-2-n-isobutil-N-etoxicarbonilaminonitrobenceno.

528588 -1



La 4-nitro-3-cloro-2-metoxi-N,N-dimetilanilina se hizo entrar en reacción con ciclohexilamina, y luego se aciló con clorometanoato de etilo. Se obtuvo 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-ciclohexil-N-etoxicarbonilaminonitroben-  
5 ceno.

La 4-nitro-3-cloro-2-metoxi-N,N-dimetilanilina se hizo entrar en reacción con bencilamina, y luego se aciló con clorometanoato de etilo. Se obtuvo 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-bencil-N-etoxicarbonilaminonitroben-  
10 ceno, que funde a de 82 a 83°C.

A partir de los compuestos de nitrobenzoceno, preparados como se ha descrito antes, las sales de diazonio antes mencionadas se obtuvieron de la forma usual, por reducción y diazotación.

15 El colorante azoico de 1-fenil-3-metilpirazolona-5 y del compuesto 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-metil-N-etoxicarbonilaminobenceno diazonio, funde a 147°C; el colorante azoico de 1-fenil-3-metilpirazolona-5 y del compuesto 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-n-propil-N-etoxicarbonilaminobencenodiazonio funde a 130°C; el colorante azoico de 1-fenil-3-metilpirazolona-5 y del compuesto 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-isobutil-N-etoxicarbonilaminobencenodiazonio funde a de 102 a 104°C; el colorante azoico de 1-fenil-3-metilpirazolona-5 y del compuesto 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-ciclohexil-N-etoxicarbonilaminobencenodiazonio funde a 164°C.  
20  
25

#### Ejemplo 7

30 Se prepara una solución de 5 g de ácido cítrico en 30 ml de isopropanol y 970 ml de agua.

328588



Se toman seis porciones de 100 ml de esta solución. A estas porciones se añade, respectivamente:

A. 1,13 g de la sal doble cloruro de 4-dimetilamino-3-metoxibencenodiazonio, cloruro de cinc.

5 B. 1,53 g de la sal doble cloruro de 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-metil-N-etoxicarbonilaminobencenodiazonio, cloruro de cinc.

10 C. 1,91 g de la sal doble cloruro de 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-metil-N-benzoflaminobencenodiazonio, cloruro estánnico.

D. 1,97 g de la sal doble cloruro de 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-metil-N-fenoxicarbonilaminobencenodiazonio, cloruro estánnico.

15 E. 2,03 g de la sal doble cloruro de 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-metil-N-benciloxicarbonilaminobencenodiazonio, cloruro estánnico.

F. 1,92 g de la sal doble cloruro de 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-metil-N-2'-cloroetoxicarbonilaminobencenodiazonio, cloruro estánnico.

20 Con cada una de las soluciones se sensibiliza una hoja de un papel blanco de base para el procedimiento de diazotipia, pretratada con sílice no coloidal, de tal forma que cada papel contiene aproximadamente 0,5 milimoles compuesto diazo por  $m^2$ , y se seca hasta que el papel  
25 tiene un contenido de humedad de aproximadamente 3%. Todos los papeles sensibles a la luz así obtenidos son muy sensibles a la luz. Una primera tira de ellos se expone para formar imagen, bajo un dibujo transparente a lápiz, hasta que se blanquea casi completamente el compuesto diazo  
30 debajo de las partes del dibujo desprovistas de imagen.

528588



Luego se revelan con el revelador B. La copia de la hoja A no se revela apenas. Cada una de las copias de las hojas B, C, D, E y F presenta una imagen fuerte, muy oscura, casi negra, de colorante azoico, sobre fondo más o menos gris.

Una segunda tira de las hojas A, B, C, D, E y F se almacena durante algunos días, en una envoltura estanca a la humedad, a temperatura de 50°C. Luego se exponen las tiras para formar imagen, bajo un dibujo transparente a tinta, hasta que se ha blanqueado completamente el compuesto diazo debajo de las partes del dibujo desprovistas de imagen. Luego se revelan las tiras con el revelador C, con el que también el papel A da un revelado completo.

Las tiras B, C, D, E y F presentan una imagen mucho más intensa que la tira A, debido en gran parte a que el compuesto diazo de la tira A se ha descompuesto durante el almacenamiento.

Los compuestos diazo C, D, E y F se prepararon como sigue:

Se aciló 4-dimetilamino-3-metoxi-2-metilaminonitrobenzoceno con cloruro de benzoílo; clorometanoato de fenilo, clorometanoato de bencilo y clorometanoato de 2-cloroetilo, respectivamente. Las sustancias obtenidas fueron, respectivamente, 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-metil-N-benzoílamínonitrobenzoceno, que funde a de 112 a 113°C; 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-metil-N-fenoxicarbonilaminonitrobenzoceno, que funde a de 110 a 111°C; 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-metil-N-benciloxicarbonilaminonitrobenzoceno, que funde a de 93 a 94°C; y 4-dimetilamino-3-metoxi-2-N-metil-N-2'-cloroetoxicarbonilaminonitrobenzoceno, que funde

28588



a de 73 a 74°C.

A partir de estos compuestos nitro se obtuvieron las sales de diazonio, de la forma usual, por reducción y diazotación.

5

#### Ejemplo 8

Un papel blanco de base para el procedimiento de diazotipia, de 50 g/m<sup>2</sup>, se sensibilizó con una solución que contenía 25 g de la sal doble cloruro de 4-morfolino-  
10 3-metoxi-2-N-metil-N-etoxicarbonilaminobencenodiazonio, cloruro estánnico, 5 g de ácido tartárico, 20 g de naftaleno-1,3,6-trisulfonato sódico, 30 ml de dispersión acuosa de poliacetato de vinilo (Vinnapas H.60), en 1000 ml de agua, y se secó.

15

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

20

La copia presenta una imagen marrón sobre fondo blanco. La copia es muy adecuada como elemento intermedio para hacer más copias sobre papel para diazotipia.

El compuesto diazo usado en el ejemplo se preparó como sigue:

25

La 4-nitro-3-cloro-2-metoxi-N-tosilanilina, preparada como se describe en el Ejemplo 1, se saponificó, y luego se diazotó y convirtió en 2,4-dicloro-3-metoxinitrobenzeno, según Sandmeyer. El átomo de cloro en posición 2 en este compuesto fue reemplazado por un grupo metilamino.

30

El 4-cloro-3-metoxi-2-metilaminonitrobenzeno así obtenido,

328588



que funde a 70°C, se hizo entrar en reacción con morfolina, y luego se aciló con clorometanoato de etilo. A partir del 4-morfolino-3-metoxi-2-N-metil-N-etoxicarbonilaminonitrobenceno así obtenido, se preparó la sal de diazonio antes mencionada, de la forma usual, por reducción y diazotación. El colorante azoico de 1-fenil-3-metilpirazolona-5 y este compuesto diazo funde a de 193 a 197°C.

#### Ejemplo 9

Se preparan tres líquidos sensibilizadores, conteniendo los líquidos, respectivamente:

A. 13 g de la sal doble cloruro de 4-dimetilamino-3-benciloxibencenodiazonio, cloruro de cinc, 5 g de ácido tartárico, 300 ml de etanol, 700 ml de agua.

B. 16 g de la sal doble cloruro de 4-dimetilamino-3-benciloxi-2-N-metil-N-etoxicarbonilaminobencenodiazonio, cloruro estánnico, 5 g de ácido tartárico, 300 ml de etanol, 700 ml de agua.

C. 14,5 g de la sal doble cloruro de 4-dimetilamino-3-aliloxi-2-N-metil-N-etoxicarbonilaminobencenodiazonio, cloruro estánnico, 5 g de ácido tartárico, 300 ml de etanol, 700 ml de agua.

Con cada uno de los líquidos se sensibiliza una hoja de lino opaco para fines de reproducción, de tal forma que, después de secar, cada una de las hojas, marcadas A, B y C, respectivamente, contiene aproximadamente 0,45 milimoles de compuesto diazo por m<sup>2</sup>.

Una tira de cada hoja se expone para formar imagen, bajo un dibujo transparente a tinta, justamente hasta que se ha blanqueado completamente el compuesto diazo,



debajo de las partes del dibujo desprovistas de imagen. Resulta que las tres hojas tienen prácticamente la misma sensibilidad a la luz.

5 Luego se revelan las tiras con el revelador B. Las copias de las tiras B y C se revelan más rápidamente que la copia de la tira A. La copia de la tira A presenta una imagen violeta-marrón oscura sobre fondo blanco, y las copias de las tiras B y C presentan una imagen negra sobre fondo blanco.

10 Otra tira de cada hoja se almacena durante algunos días en una envoltura estanca a la humedad, a 50°C. Luego se exponen las tiras para obtener imagen, hasta que el compuesto diazo se ha blanqueado completamente debajo de las partes del dibujo desprovistas de imagen, y luego se revelan con el revelador C. La tira A presenta una im  
15 gen de colorante azoico menos intensa que las tiras B y C, como consecuencia de la pirólisis del compuesto diazo durante el almacenamiento.

20 Los compuestos diazo B y C usados en el ejemplo se prepararon como sigue:

Se deseterificó 2-metoxi-3-cloronitrobenceno, y se convirtió con bromuro de bencilo en 3-cloro-2-benciloxinitrobenceno. Este producto se redujo, metiló y nitró. El átomo de cloro de la 4-nitro-3-cloro-2-benciloxi-N,N-  
25 dimetilanilina así obtenida se reemplazó por un grupo metilamino, que luego se aciló con clorometanoato de etilo. A partir de la 4-nitro-3-N-metil-N-etoxicarbonilamino-2-benciloxi-N,N-dimetilanilina se preparó la sal de diazonio antes mencionada, de la forma usual, por reducción y  
30 diazotación. El colorante azoico de este compuesto de dia

328588



zonio con 1-fenil-3-metilpirazolona-5 funde a de 151 a 152°C.

El compuesto diazo C se preparó de forma análoga. La 4-nitro-3-N-metil-N-etoxicarbonilamino-2-aliloxi-  
5 N,N-dimetilanilina, a partir de la cual se preparó la sal de diazonio antes mencionada, funde a 84°C.

#### Ejemplo 9

10 Un papel blanco de 150 g/m<sup>2</sup>, revestido por un lado con una capa de película de acetato de celulosa (aproximadamente 50% en peso de ácido acético combinado), que tenía un espesor de aproximadamente 10 micras, la cual capa se había fijado al papel mediante un adhesivo,  
15 y había sido desacilada hasta una profundidad de aproximadamente 4 micras, hasta un contenido medio de acetilo, calculado como ácido acético combinado, de aproximadamente 20% en peso (que corresponde a un número medio de grupos acilo, por unidad de glucosa del acetato de celulosa, igual a 0,7), se impregna, por el lado desacilado de la  
20 capa de acetato de celulosa, con la siguiente solución: 68 g de la sal doble cloruro de 4-N,N-bis-(2'-etoxicarboniloxietil)-amino-3-(4'-clorofenoxi)-2-N-metil-N-etoxicarbonilaminobencenodiazonio, cloruro de cinc, 5 g de ácido tartárico, 300 ml de etanol (96%), 700 ml de agua, y se  
25 seca.

El material para diazotipia así obtenido es muy sensible a la luz. Una hoja de este material se expone para formar imagen, bajo un dibujo transparente a tinta, hasta que se ha blanqueado completamente el compuesto  
30 diazo debajo de las partes del dibujo desprovistas de ima



gen, y luego se revela con el revelador A.

La copia presenta una imagen negra sobre fondo blanco brillante.

5 El compuesto diazo usado en el ejemplo se preparó como sigue:

Se fundió 2,3-dicloronitrobenceno con 4-clorofenol e hidróxido potásico. El 3-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-nitrobenceno se redujo, y luego se hizo reaccionar con epoxietano. La 3-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-di-(2'-hidroxietil)-anilina así obtenida se acetiló, nitró y desacetiló. La 4-nitro-3-cloro-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-di-(2'-hidroxietil)-anilina así preparada se convirtió después, con monometilamina, en 4-nitro-3-metilamino-2-(4'-clorofenoxi)-N,N-di-(2'-hidroxietil)-anilina. Este producto se aciló con clorometanoato de etilo. A partir del 4-N,N-bis-(2'-etoxicarboniloxietil)-amino-3-(4'-clorofenoxi)-2-N-metil-N-etoxicarbonilaminonitrobenceno así obtenido, que funde a 76°C, se obtuvo la anterior sal de diazonio, de la forma usual, por reducción y diazotación.

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 2 de Julio de 1.965, bajo el número 65.08566, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### N O T A

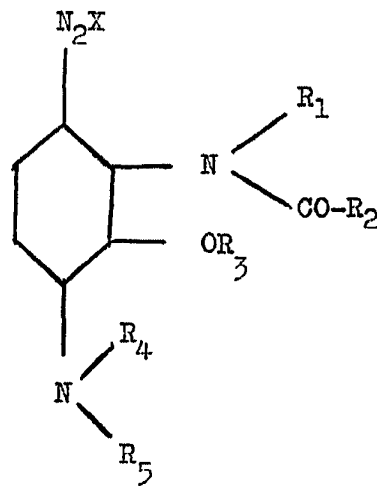
24 Los puntos de invención propia y nueva que se

328588



presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Mejoras introducidas en la preparación de materiales para diazotipia, caracterizadas porque los materiales contienen un compuesto diazo de fórmula general:



10 donde X es un anión; R<sub>1</sub> representa un grupo alcoholo, alcoholo ramificado, alcoholo insaturado, cicloalcoholo o aralcoholo, sustituidos o no sustituidos; CO-R<sub>2</sub> representa un grupo acilo; R<sub>3</sub> representa un grupo alcoholo, alcoholo ramificado, alcoholo insaturado, cicloalcoholo, aralcoholo o arilo, sustituidos o no sustituidos; y

15  $\begin{matrix} & R_4 \\ & / \\ -N & \\ & \backslash \\ & R_5 \end{matrix}$  representa un grupo amino terciario, en el que

se incluyen también los anillos heterocíclicos saturados que, mediante un átomo de nitrógeno que forme parte del anillo, están unidos al núcleo fenilo que lleva el grupo

328588



diazo.

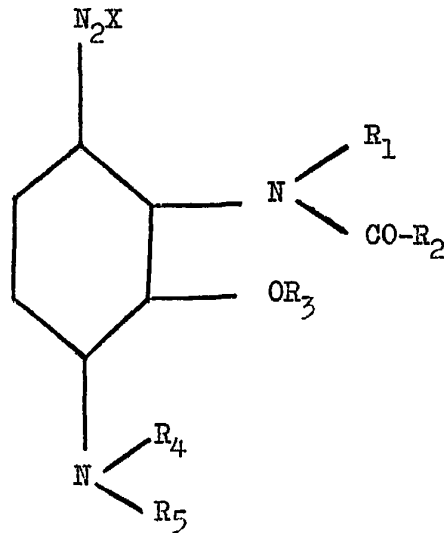
2.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas porque  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno, o un grupo alcoholo, alcoholo ramificado, alcoholo insaturado, cicloalcoholo, aralcoholo o arilo, sustituidos o no sustituidos, o un grupo alcoxi, alcoxi ramificado, alcoxi insaturado, cicloalcoxi, aralcoholoxi o ariloxi, sustituidos o no sustituidos;  $R_4$  representa un grupo alcoholo, alcoholo ramificado o aralcoholo, sustituidos o no sustituidos; y  $R_5$  representa un grupo alcoholo, alcoholo ramificado, aralcoholo o cicloalcoholo, sustituidos o no sustituidos.

3.- Mejoras según los puntos 1 y 2, caracterizadas porque  $R_1$  representa un grupo alcoholo, sustituido o no sustituido, de 4 átomos de carbono como máximo;  $R_2$  representa un grupo alcoxi, sustituido o no sustituido, de 4 átomos de carbono como máximo;  $R_3$  representa un grupo fenilo, sustituido o no sustituido;  $R_4$  y  $R_5$  representan grupos alcoholo de cadena recta, sustituidos o no sustituidos, de 4 átomos de carbono como máximo.

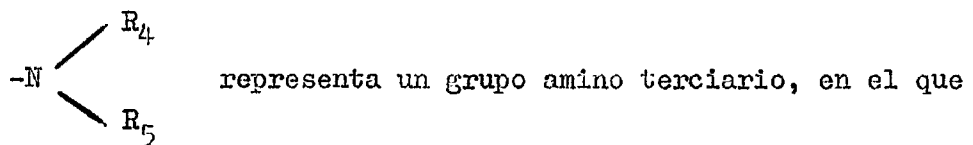
4.- Mejoras según los puntos 1 y 2, caracterizadas porque  $R_1$ ,  $R_3$  y  $R_4$  representan grupos alcoholo de 4 átomos de carbono como máximo;  $R_2$  representa un grupo alcoxi, benciloxi o fenoxi, sustituidos o no sustituidos; y  $R_5$  representa un grupo ciclohexilo.

5.- Mejoras introducidas en la preparación de compuestos de diazonio según la fórmula general:

328588



donde X es un anión; R<sub>1</sub> representa un grupo alcoholo, alcoholo ramificado, alcoholo insaturado, cicloalcoholo o aralcoholo, sustituidos o no sustituidos; CO-R<sub>2</sub> representa un grupo acilo; R<sub>3</sub> representa un grupo alcoholo, alcoholo ramificado, alcoholo insaturado, cicloalcoholo, aralcoholo o arilo, sustituidos o no sustituidos; y



se incluyen también los anillos heterocíclicos saturados que, mediante un átomo de nitrógeno que forme parte del anillo, están unidos al núcleo fenilo que lleva el grupo diazo.

6.- Mejoras según el punto 5, caracterizadas porque R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno, o un grupo alcoholo, alcoholo ramificado, alcoholo insaturado, ci-



cicloalcohilo, aralcohilo o arilo, sustituidos o no sustituidos, o un grupo alcoxi, alcoxi ramificado, alcoxi insaturado, cicloalcoxi, aralcoxi o ariloxi, sustituidos o no sustituidos;  $R_4$  representa un grupo alcohilo, alcoholi  
5 lo ramificado o aralcohilo, sustituidos o no sustituidos; y  $R_5$  representa un grupo alcohilo, alcoholo ramificado, aralcohilo o cicloalcohilo, sustituidos o no sustituidos.

7.- Mejoras segun los puntos 5 y 6, caracteriza  
10 das porque  $R_1$  representa un grupo alcohilo, sustituido o no sustituido, de 4 atomos de carbono como maximo;  $R_2$  representa un grupo alcoxi sustituido o no sustituido, de 4 atomos de carbono como maximo;  $R_3$  representa un grupo fenilo sustituido o no sustituido;  $R_4$  y  $R_5$  representan grupos alcohilo de cadena recta, sustituidos o no sustituidos, de 4 atomos de carbono como maximo.  
15

8.- Mejoras segun los puntos 5 y 6, caracteriza  
20 das porque  $R_1$ ,  $R_3$  y  $R_4$  representan grupos alcohilo de 4 atomos de carbono como maximo,  $R_2$  representa un grupo alcoxi, bencilo o fenoxi, sustituidos o no sustituidos, y  $R_5$  representa un grupo ciclohexilo.

9.- Mejoras introducidas en la preparacion de materiales para diazotipia.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaia y para  
25 los fines que se han especificado.

328588



Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas es  
critas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

1 JUL 1966

Albano de Elcano  
P. A.

328588

1 JUL



328588

FIG. 1

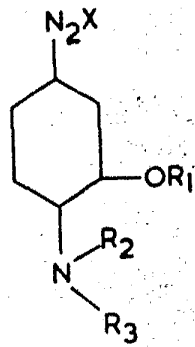


FIG. 2

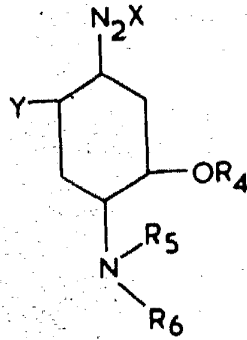


FIG. 3

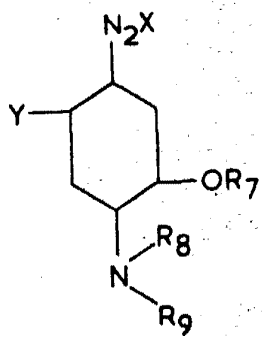
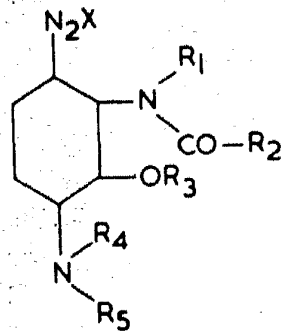


FIG. 4



*Alberto de Elvares*  
For Patent

**POOR  
QUALITY**