

-1.
332784



332784

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por: "PROCEDIMIENTO PARA

LA OBTENCION DE UN MATERIAL DE DIAZOTIPIA DE

DOS COMPONENTES"

a favor de

KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

domiciliado en Rheingaustrasse 190-196 -WIESBADEN-

BIEBRICH - ALEMANIA.-

PRIORIDAD: de la solicitud de patente alemana
Nº K 57 503 IXa/57 b del 27 de oc-
tubre de 1.965.



2600

1 El presente invento se refiere a un material de diazotipia de dos componentes con gradación suave, o sea, un material copiativo de los denominados "blandos".

5 Debido al mecanismo fotoquímico de la descomposición de la luz de los diazocompuestos, tienen los materiales de diazotipia una gradación brusca, a no ser que se adopten medidas especiales para obtener una gradación suave. La relativamente estrecha gama de tiempos de exposición a ello inherente, hace que los negativos de poco contraste queden fácilmente pasados o débiles de luz al ser copiados. Tampoco se consigue copiar medios tonos sobre materiales de diazotipia normales, a no ser que se empleen negativos especiales y tiempos de exposición correctos. El material se designa por ello también como semiduro. Esta propiedad no se manifiesta de manera perturbadora en las copias de dibujos técnicos y cartas sobre un papel de los denominados de calco, puesto que éstos suelen tener un contraste suficiente; por el contrario, esta propiedad representa aquí incluso una ventaja. Ahora bien, a la fotografía de medios tonos sobre capas con contenido de halogenuros de plata, no podían los materiales de diazotipia hacer una competencia seria. Incluso con los materiales de diazotipia blandos dados a conocer hasta hoy en día, no era ello posible, puesto que no proporcionan copias suficientemente correctas de tonos.

25 De mayor importancia para la diazotipia es el campo de la reproducción de microfilms. Como es sabido, cada vez se vienen archivando mas documentos y dibujos en microfilms. Los microfilms suelen estar casi siempre en forma de negativos transparentes. Frecuentemente se piden copias de ellos, que en sus propiedades deben parecerse lo más posible al ori-

30

26 OCT.



1 original, es decir, que han de ser también negativos transparentes con fondo negro. Aquí se han acreditado como materiales copiativos los materiales de diazotipia con portadores transparentes. Para hacer las nuevas copias se emplean casi siempre dispositivos de trabajo continuo, en los que el negativo y la película diazoica transparente son hechos pasar conjuntamente ante una fuente de luz. Si sobre la película de plata a copiar existen entonces motivos de contraste distinto y posiblemente de poca riqueza de contraste, entonces puede
5
10 ocurrir fácilmente que partes de dicha película aparezcan sobre la película diazoica pasadas o faltas de luz, ya que debido al avance continuo no tiene lugar una adaptación del tiempo de exposición a los diversos motivos. Aquí se precisa un material de diazotipia con una gran amplitud de tiempos de
15 exposición

Para obtener materiales de diazotipia blandos, se han emprendido ya diversos caminos. Así, por ejemplo, se propone en la memoria de la patente alemana n° 1.015.679 el empleo de capas fotosensitivas con mezclas de diazocompuestos de distintas absorciones.
20

Asimismo es conocido por la memoria de la patente estadounidense n° 2.542.715 el aumentar la amplitud de tiempos de exposición, empleando además de un diazocompuesto dos componentes de acoplamiento de velocidad de acoplamiento distinta.
25

Ahora bien, en los dos procedimientos citados anteriormente se obtiene un tono de color negro de acoplamiento en el mejor de los casos, tan sólo en las zonas totalmente expuestas a la luz, o sea, en el tono pleno. Los medios tonos, en cambio, tiran casi siempre hacia el verde, azul o violeta.
30

26 OCT



1 Ha sido transitado ya también otro camino, agregando
absorbentes químicos de rayos ultravioleta a la capa copiativa. Así, por ejemplo, se describen en la memoria de la patente estadounidense n° 3.069.268 materiales de diazotipia, cuya capa fotosensitiva está constituida forzosamente por dos
5 capas, estando el absorbente químico de rayos ultravioleta contenido en una de las capas, bien sea por sí sólo, o bien en mezcla. Estos materiales tienen una gradación suave y, en algunos casos, presentan incluso una reproducción correcta
10 de los tonos de color. Ahora bien, debido a lo complicado de su estructura, son estos materiales difíciles de fabricar y correspondientemente caros.

Otro camino que prometía éxito, ha sido indicado en la memoria de la patente alemana n° 906.406. Esta patente se refiere a materiales de diazotipia que, a efectos de su sensibilización, contienen en la capa fotosensitiva sustancias orgánicas exentas de metales pesados, que absorben fuertemente luz en un campo del espectro, que está contiguo al campo de absorción del diazocompuesto, en dirección a ondas
15 más largas. En los ejemplos 1 y 3 de esta memoria se menciona, que los materiales de diazotipia fabricados conforme al invento presentan una gradación suave. No obstante se ha comprobado que su gradación no es todavía suficiente para la reproducción de microfilms. También tienden los materiales descritos en dicha memoria a adquirir un tono amarillento.
20 Ahora bien, los materiales de este tipo tienen la ventaja de que pueden ser fabricados fácilmente, puesto que pueden ser empleados en la dispersión de recubrimiento absorbentes químicos de los rayos ultravioleta, que sean hidrosolubles.
25 Asimismo se sabe por el reportaje n° 25781 de la Oficina de
30



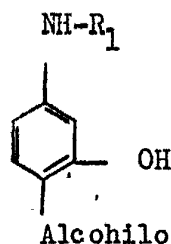
1 Patentes, páginas 870, 853, 843 y 829, que ha sido reconoci-
da como directriz para conseguir materiales de diazotipia
blandos, el que para suavizar la gradación hay que utilizar
adiciones que absorban en el mismo campo espectral que es ca-
5 racterístico del diazocompuesto empleado.

A pesar de lo correcto de tal conocimiento y de la evi-
dente necesidad de un material blando para la reproducción
de microfilms, no ha sido dado a conocer hasta ahora ningún
material de este tipo, que satisfaga las exigencias de la
10 práctica.

La misión del presente invento era, por lo tanto, el
crear un material de diazotipia mas conforme con las exigen-
cias puestas en la reproducción de microfilms, que los mate-
riales conocidos hasta el momento. Mas en particular se tra-
15 taba de encontrar un absorbente químico de rayos ultravioleta
que, en combinación con diazocompuestos adecuados y com-
ponentes de acoplamiento, proporcione sobre un portador trans-
parente del tipo usual una capa copiativa de efecto blando,
cuyos tonos plenos y medios tonos sean negros sin tirar a
20 otros colores.

En cuanto a la exigencia referente a tonos negros irre-
prochables, se sabía ya que para tal fin deben emplearse
componentes azules y componentes amarillos como componentes
de acoplamiento en la capa, y que la solicitud de patente
25 española Nº 329.890 propone ya emplear fenilaminas de la
fórmula general:

30

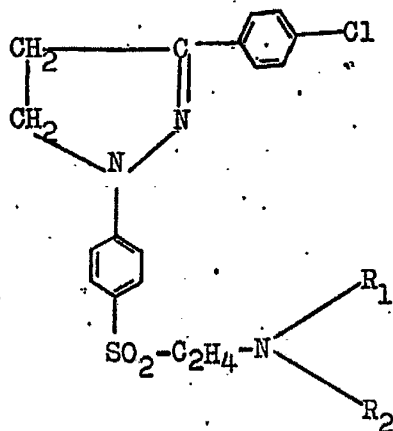




1. en la que R_1 representa uno de los grupos $-\text{COCH}_3$, $-\text{CONH}_2$ o
- CSNH_2 ó $-\text{CNHNH}_2$. Si en la capa fotosensitiva se emplea es-
te componente amarillo junto con un componente azul, enton-
ces la fuerza de cubrición de la parte amarilla en el tono
5 negro que se produce en el revelado con amoniaco, basta por
sí sólo para producir copias de un negro uniforme, incluso
en densidades diferentes.

10 Se ha descubierto ahora que se puede obtener un material
de diazotipia de dos componentes, que satisface todas las
exigencias puestas. Este material consiste, de la manera
usual, en un portador transparente y una capa fotosensitiva
situada encima de él. Dicha capa contiene, además de uno o
15 varios diazocompuestos, un componente de acoplamiento azul
y un componente de acoplamiento amarillo, preferentemente
del grupo de las fenilaminas conforme a la solicitud de pa-
tente española Nº 329.890, así como un absorbente químico
de los rayos ultravioleta, como adición suavizante de la gra-
dación. El material está caracterizado por el hecho de que
20 la capa contiene al menos un diazocompuesto del grupo de los
derivados de la p-fenilendiamina diazotados unilateralmente,
y por lo menos un absorbente químico de los rayos ultravio-
ta del grupo de los derivados de la pirazolina de la fórmu-
la general:

25



30

26



1

en la que R₁ y R₂ pueden ser iguales o diferentes, y representan hidrógeno o radicales alcohilo con hasta 6 átomos de C.

5

Derivados apropiados de la p-fenilendiamina son, entre otros:

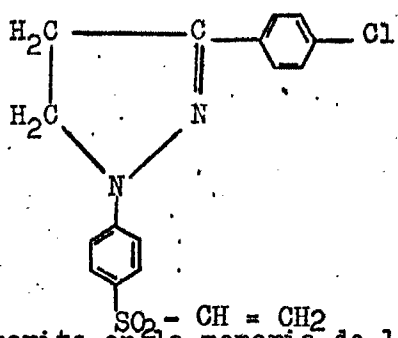
1-diazo-4-dimetilaminobenzol, 1-diazo-4-dietilaminobenzol, 1 diazo-4-morfolinobenzol, 1-diazo-4-morfolino-2,5-dietoxibenzol y 1-diazo-4-morfolino-2,5-dimetoxibenzol.

10

Las propiedades del absorbente químico de rayos ultravioleta no varían con la longitud de la cadena del sustituyente del alcohilo en cuanto a propiedades ópticas y respecto a la solubilidad en agua o en mezclas de agua y alcohol, o bien varían tan sólo muy poco. Los absorbentes químicos de rayos ultravioleta de la constitución general citada anteriormente se pueden obtener, por ejemplo, mediante adición de aminas primarias o secundarias a vinilsulfonas de la fórmula general:

15

20



su obtención ha sido descrita en la memoria de la patente belga nº 661.139 y en la memoria de la patente holandesa nº 6.503.106.

25

30

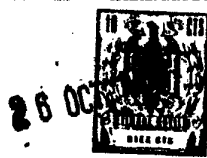
El máximo de absorción de los compuestos se halla en 366 nm, mientras que el máximo de absorción de los derivados de la p-fenilendiamina diazotados unilateralmente se encuentra en 380 nm. Los campos de absorción se solapan por lo tanto en una gran extensión, tal como lo exige la regla

26 OCT



1 ya indicada anteriormente. Tal como puede apreciarse hasta
ahora, es necesario que la regla, siempre que se empleen co-
mo usualmente quemadores de vapor de mercurio, sea rectifi-
cada en el sentido de que el máximo de absorción del absor-
5 bente químico de los rayos ultravioleta ha de ser de onda al-
go más corta que el máximo de absorción del diazocompuesto.
Una suavización óptima parece producirse, cuando los máximos
de absorción están separados 5 - 20 Å . Con ello puede produ-
cirse al mismo tiempo una cierta sensibilización del material
10 fotosensible por el absorbente químico de rayos ultraviole-
ta agregado. Si la diferencia de los máximos de absorción
se hace mayor, entonces aumenta la acción sensibilizadora
del absorbente químico de rayos ultravioleta a costa de la
suavización de la gradación.

15 Ahora bien, las propiedades ópticas mencionadas no son
exclusivamente determinantes de la calidad del material de
diazotipia. Al mismo tiempo tienen que estar cumplidas otras
condiciones, tales como, por ejemplo, que el absorbente quí-
mico de rayos ultravioleta tiene que ser soluble en agua o
20 mezclas de agua y alcohol, y tolerable con los restantes com-
ponentes disueltos, y que esta tolerancia se extienda tam-
bién a la capa copiativa ya terminada, puesto que de ello de-
pende en amplio grado la capacidad de almacenamiento del ma-
terial. Ante la natural sorpresa ha resultado que la combina-
25 ción conforme al invento satisface ampliamente esta exigen-
cia. Ello es especialmente esencial en atención al diazocom-
puesto y al absorbente químico de rayos ultravioleta, pues-
to que éstos vienen determinados por las condiciones ópticas
de modo que no existe aquí una gran selección. En cuanto a
30 los componentes de acoplamiento, es la selección algo mayor.



1 Debido al tono de color negro exigido, que se obtiene
de manera excelente con las fenilaminas ya mencionadas en ca-
lidad de componentes de acoplamiento, es muy preferido este
componente amarillo. Como componentes azules han dado resul-
5 tados especialmente buenos las amidas del ácido 2-hidroxi-3-
naftoico.

La fabricación, las propiedades de almacenaje y el tra-
tamiento del material de diazotipia conforme al invento, no
se diferencian de los de otros materiales conocidos. El ab-
10 sorbente químico de rayos ultravioleta se disuelve en la
solución a aplicar, no debiendo sobrepasar su concentración
2 % en peso con relación a la solución total, ya que de otro
modo se perjudica la transparencia del material de película
obtenido. Lo más conveniente es agregar a la solución sensi-
15 bilizadora aproximadamente 1 % en peso del absorbente quími-
co de rayos ultravioleta. Ello significa, que en la capa
terminada están contenidos 0,2 partes en peso de absorbente
químico de los rayos ultravioleta por cada parte en peso del
diazocompuesto.

20 Como materiales portadores se emplean principalmente
hojas de acetato de celulosa y hojas de material sintético
hidrofiladas, en especial hojas de poliéster y policarbona-
to recubiertas con acetato de celulosa. Ahora bien, funda-
mentalmente apropiados son también papeles transparentes y
25 papeles transparentizados. En principio es también posible
utilizar materiales no transparentes, tales como papel del
tipo corriente y hojas metálicas, pero los materiales copia-
tivos fabricados de este modo no son apropiados para la re-
producción de microfilms, en lo que estriba el campo prin-
30 cipal de aplicación del material de diazotipia de esta cla-
se.



26 00

1 Es digno de mención asimismo, que la adición del abor-
bente químico de rayos ultravioleta no hace que el material
se torne amarillento incluso después de un almacenaje prolon-
5 gado. Debido al comienzo de la absorción en una onda relati-
vamente corta, es el absorbente químico de los rayos ultra-
violeta prácticamente incoloro en una capa ópticamente homo-
génea.

 El material copiativo conforme al invento posee una
gradación manifiestamente más suave que los materiales de
10 diazotipia hasta ahora conocidos. Como los materiales de dia-
zotipia del presente tipo únicamente trabajan correctamente
en cuanto a valores de tonos dentro de un grado limitado, o
sea, que en el diagrama D/log It no presentan una recta, no
puede ser caracterizada la gradación mediante los valores
15 gama usuales en la fotografía. En los materiales de diazoti-
pia, por el contrario, se suele emplear como medida de la
gradación los matices visibles al copiarse una cuña de color
gris. Usualmente se emplea una cuña de color Kodak, en la
que la densidad óptica de una hoja transparente varía 0,15
20 unidades de un matiz a otro. Al copiarse esta cuña de color
sobre un material de diazotipia del tipo corriente, resultan
visibles 2 - 4 matices, mientras que el material de diazoti-
pia conforme al invento reproduce 5 - 7 matices. Por consi-
guiente es este material en absoluto suficientemente blando,
25 para copiarse sobre él microfilms negativos de contraste
y densidad incluso muy variables, reproducir los originales
irreprochablemente a una velocidad constante de copiado.

 A continuación será explicado el invento todavía con
más detalle, a base de dos ejemplos.

30 Ejemplo 1º:



1 Una hoja de acetato de celulosa se recubre con una mano de la solución siguiente:

38,0 ml de agua

2,6 g de ácido cítrico

5 6,0 g de tiourea

0,8 g de 1- $\overline{4}$ ' - (β -metilamino-etil-sulfonil)-fenil $\overline{7}$
-3-p-cloro-fenil- Δ_2 -pirazolina

1,4 g de β -hidroxi-etilamida del ácido 2-hidroxi-3-naftoico

10 1,75 g de 3-hidroxi-4-metil-fenilurea

1,2 g de ácido fórmico

48,0 ml de isopropanol

4,0 g de 1-díazo-4-dietilaminobenzol como tetra-fluoroborato.

15 Después se seca la solución aplicada, se expone la hoja de acetato de celulosa debajo de una cuña de color y se revela con amoníaco. Son visibles seis matices, mientras que con un material por lo demás igual, pero sin absorbente químico de los rayos ultravioleta, únicamente son visibles 3 matices. La gradación del material conforme al invento es, por lo tanto, bastante más suave que en el material corriente hasta ahora. La tonalidad de la copia es negra en el tono pleno y en el medio tono, y el poder de cubrición es excelente.

20 Ejemplo 2º:

25 Una hoja de acetato de celulosa se recubre con una mano de la solución siguiente:

38 ml de agua

2,5 g de ácido cítrico

6,0 g de tiourea

30 1,0 g de 1- $\overline{4}$ ' - (β -metilamino-etil-sulfonil)-fenil $\overline{7}$

26 OCT 1952

1

-3-p-cloro-fenil- Δ_2 - pirazolina

1,3 g de β -aminoetilamida del ácido 2-hidroxi-3-naftoico, en forma de sal clorhídrica.

1,9 g de 3-hidroxi-4-metilfeniltiourea

5

1,2 ml de ácido fórmico

48,0 ml de isopropanol

4,0 g de 1-diazo-4-dietilaminobenzol como tetrafluoborato.

10

Después se seca la solución aplicada, se expone la hoja de acetato de celulosa debajo de una cuña de color y se revela con amoníaco. También en este caso se obtienen copias con muchos matices. Si se procede con la misma solución sin el absorbente químico de rayos ultravioleta conforme a las indicaciones de más arriba, se obtienen en cambio copias con una gradación bastante menos suave y con peor fuerza de cubrición.

15

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

- REIVINDICACIONES -

20

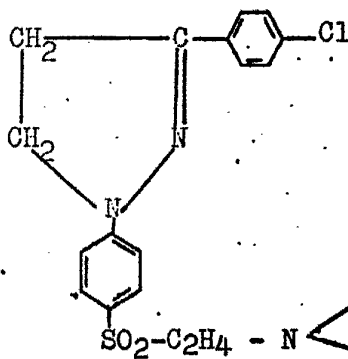
1. Procedimiento para la obtención de un material de diazotipia de dos componentes, de los denominados "blandos", que proporciona copias con puntos de imagen negros, en el cual se aplica sobre un portador preferentemente transparente, una capa con un diazocompuesto, por lo menos un componente azul, por lo menos un componente amarillo, en calidad de componentes de acoplamiento, así como un absorbente químico de rayos ultravioleta como adición suavizadora de la gradación, que absorbe aproximadamente en el mismo campo espectral que el diazocompuesto la luz ultravioleta, caracterizado porque se emplea como diazocompuesto por lo menos un de-

25

30

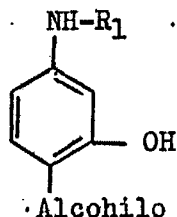


1 - rivado de la p-fenilendiamina diazotada unilateralmente y
 como absorbente de rayos ultravioleta por lo menos un deri-
 vado de la pirazolina de la fórmula general:



10 en la que R_1 y R_2 pueden ser iguales o distintos y represen-
 tan hidrógeno o radicales alcohilo con hasta 6 átomos de C.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
 caracterizado porque se emplea como componente amarillo un
 compuesto de fórmula



en la que R_1 representa uno de los grupos $-COCH_3$, $-CONH_2$,
 $CSNH_2$ ó $CNHNH_2$.

20 3. Se reivindica por último como objeto sobre el que
 ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCE-
 DIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MATERIAL DE DIAZOTIPIA DE
 DOS COMPONENTES".

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
 sente Memoria descriptiva que consta de trece páginas meca-
 nografiadas .

Madrid, 26 octubre 1.966

BERNARDO UNGRIA

P.P.