

334350



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: KALLE AKTIENGESELLSCHAFT.

RESIDENCIA: Rheingaustrasse 190-196 - WIESBADEN-

BIEBRICH - ALEMANIA. -

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE DIAZOTIPIA"

Prioridad: Patente alemana n.º K 57 895 del IXa/57 b del 11-12-65



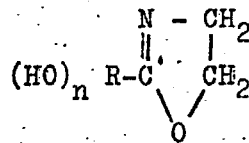
El invento se refiere a un procedimiento de diazotipia que se pone en práctica con un nuevo tipo de azocompuestos.

En el procedimiento de diazotipia han dado buenos resultados como componentes azoicos los compuestos hidroxí, en los que un anillo heterocíclico básico está ligado con un anillo aromático, tal como el anillo benzólico o naftalínico. Mediante su utilización se consigue un procedimiento de diazotipia, que reúne muchas ventajas. Así, por ejemplo, se consiguen imágenes fuertes de color, que no penetran en el papel, son muy sólidas al agua y relativamente resistentes a la luz. La disposición relativamente grande de estos componentes azoicos para su copulación con los diazocompuestos usuales en la diazotipia, si bien es deseable en algunos casos, tiene en cambio el inconveniente de que la estabilidad durante el almacenamiento del material de diazotipia obtenido con ellos, es limitada. Por ello se propuso el invento llegar mediante la utilización de componentes azoicos de propiedades lo mismo de buenas o similarmente buenas, pero de menor tendencia a la copulación que los componentes azoicos anteriormente citados, a un procedimiento en el que material copiativo pueda ser almacenado durante bastante tiempo desde el momento de su fabricación hasta el momento de ser utilizado, sin que se produzca la formación de colorantes por copulación. Otra finalidad del invento estriba en mejorar de tal modo el procedimiento conocido descrito, que se obtengan con él copias en las que se reprima todavía más el que el fondo de la imagen se torne amarillento.

El procedimiento de diazotipia conforme al invento se lleva a cabo empleando el tipo de componentes azoicos men-



5 cionados al principio. El objeto del invento es, por consi-
guiente, un procedimiento de diazotipia del tipo descrito,
en el que se consiguen las metas señaladas por el hecho de
que como componente azoico se emplea un compuesto de la fór-
mula A



en la que

10 R es un anillo benzóico o naftalínico, y
n es igual a 1 ó 2.

Al mismo tiempo puede estar sustituido R, además de con
el uno o ambos grupos hidroxilo y el anillo oxazólico, tam-
bién con alcoholo, alcoxi o halógeno.

15 Los compuestos a utilizar conforme al invento en cali-
dad de componentes azoicos, no son en su mayoría conocidos
hasta ahora. Se obtienen por procedimientos que están des-
critos en la bibliografía del ramo para la obtención de oxa-
zolinias ariladas. Así, por ejemplo, se parte del ácido oxi-
20 carboxílico aromático que corresponde al compuesto oxazolí-
nico deseado, se transforma el ácido carboxílico en su eta-
nolamida, se intercambia el grupo hidroxilo de ésta por clo-
ro, por ejemplo, mediante reacción con tricloruro de fósfo-
ro, y se trata el producto obtenido con un álcali débil, con
25 lo que se forma el anillo oxazolínico. En el siguiente ejem-
plo 1º se describe con más detalle la obtención de uno de
los compuestos oxazolínicos.

30 En las hojas de fórmulas que figuran en el anexo, se
han indicado varios ejemplos de compuestos a emplear como
componentes azoicos conforme al invento, que se correspon-



den con las fórmulas 1 a 13. En las hojas de fórmulas se han indicado, para mejor caracterización de los compuestos, sus puntos de fusión y también los puntos de fusión de las etanolamidas empleadas como sustancias de partida.

5 Los compuestos oxazolínicos pueden llevar en el anillo aromático R, en calidad de sustituyentes, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, metoxilo, etoxilo, cloro o bromo.

10 Los compuestos oxazolínicos a emplear, permiten la obtención de copias heliográficas con distintos tonos de color que, por una parte, dependen del tipo de anillo aromático R y, por otra parte, del número de los grupos hidroxilo existentes en el anillo aromático. Se obtienen copias heliográficas con tonos de color amarillos al emplearse compuestos, en los que el sustituyente R es un anillo benzólico y $n = 1$. En presencia de dos grupos hidroxilo ($n = 2$), se pueden producir colorantes amarillos rojizos o violeta rojizos. Si R es un anillo naftalínico, entonces se produce un tono de color más oscuro, tirando al violeta azulado hasta el azul neutro. El procedimiento en el que se emplean los compuestos de copulación en los que R es un grupo naftalínico, trae consigo un progreso muy notable, ya que permite obtener copias en un azul muy fuerte con un material copiativo muy resistente durante el almacenamiento. Si se emplea a la vez un componente azoico que dé con el compuesto diazoico un colorante amarillo de buen efecto cubridor, y empleando un portador de capa transparente, se obtienen copias que pueden ser utilizadas muy bien como originales intermedios.

25 Los componentes muestran una energía de copulación regular, de modo que es posible fabricar un material para co-
30



5

pias heliográficas, de dos componentes y para el revelado en seco, que se conserva muy bien almacenado. Eligiendo adecuadamente los diazocompuestos, en especial los dotados de gran energía de copulación, son los compuestos bien apropiados también para la confección de copias heliográficas por el procedimiento semihúmedo.

10

Los componentes azoicos tienen un carácter débilmente básico y son más o menos bien solubles en ácidos inorgánicos y también en ácidos orgánicos. En compuestos peor solubles, es ventajoso agregar a las soluciones acuosas disolventes orgánicos polares, preferentemente alcohol. La adición de disolventes orgánicos es necesaria, cuando como portador de capa se emplea un material hidrófobo, por ejemplo, acetato de celulosa, papel revestido de acetato de celulosa, así como hojas de poliéster. El procedimiento no está limitado en cuanto a la selección entre los portadores de capa conocidos. Así, por ejemplo, se pueden emplear papeles opacos o transparentes, así como también hojas de material sintético, en calidad portadores de capa.

15

20

Con las adiciones usuales en la diazotipia para las capas, tales como agentes preventivos contra el amarilleo, ácidos o sales ácidas, son los componentes azoicos a emplear de acuerdo con el invento bien tolerables en las soluciones sensibilizadoras.

25

Como diazocompuestos son apropiados, tanto compuestos de copulación energética, tales como los diazocompuestos del

1-amino-4-benzoilamino-2,5-dietoxibenzol

1-amino-4-[4'-etoxifenil]-2,5-dietoxifenol

1-amino-4-toluilmercapto-2,5-dimetoxibenzol

30

1 amino-4-morfolino-2,5-dibutoxibenzol

1-amino-4-fenilamino-benzol,



como también los compuestos p-aminodiazoicos con átomo de nitrógeno terciario básico, empleados tradicionalmente en la fabricación de capas de dos componentes, por ejemplo, los diazocompuestos del

- 5 1-amino-4-dietilamino-benzol .
- 1-amino-4-(N-etil-N-β-oxietil-amino)-benzol
- 1-amino-4-morfolino-2,5-dietoxibenzol.

En los ejemplos siguientes se corresponde 1 parte en volumen con 1 ml, cuando como parte en peso se toma 1 g. Las fórmulas indicadas se refieren a la hoja de fórmulas adjunta.

Ejemplo 1º

Un papel soporte heliográfico provisto en una cara de una capa de acetato de celulosa, se recubre por la cara bar-

- 15 mizada con una solución de
- 5,0 partes en peso de ácido cítrico
 - 5,0 " " " de la sal de cloruro de cinc del diazocompuesto del 1-amino-2,5-dibutoxi-4-morfolino-benzol
 - 4,0 " " " del compuesto de la fórmula 8, la 2-(2'-hidroxi-naftil(3'))-oxazolina
 - 30,0 partes en volumen de agua
 - 45,0 " " " de isopropanol
 - 15,0 " " " de glicolmonometiléter y
 - 5,0 " " " de ácido fórmico.

25 El papel copiativo así obtenido, se caracteriza por su buena estabilidad durante el almacenamiento. Exponiendo el papel sensibilizado y revelándolo con gas de amoníaco, se obtiene una copia con líneas azules neutras, sobre fondo blanco.

30 En lugar del papel soporte heliográfico citado, se em-



pleó también un papel soporte heliográfico transparente, provisto de una capa de acetato de celulosa. Se obtienen con él copias con líneas azules fuertes, sobre fondo incoloro.

Si en lugar del compuesto de la fórmula 8 se emplea el compuesto con la fórmula 11, la 2-/2'.8'-dihidroxi-naftil-(3')7-oxazolina, o el compuesto de la fórmula 12, la 2-/8'-metoxi-2'-hidroxi-naftil(3')7-oxazolina, o bien el compuesto con la fórmula 13, la 2-/6'-bromo-2'-hidroxi-naftil(3')7-oxazolina, entonces se obtienen resultados igualmente buenos.

El compuesto de la fórmula 8 se obtiene de la manera siguiente:

Se prepara por lo pronto la 2-hidroxi-3-naftoetanolamida, para lo cual se vierten 270 partes en volumen de una solución acuosa de etanolamina al 30% sobre 202 partes en peso de éster metílico del ácido 2-hidroxi-3-naftoico (punto de fusión: 74°C), calentándose durante cuatro horas a una temperatura de baño de aceite de 130°C. Se produce una mezcla de la reacción amarilla clara, a la que se incorporan 2000 partes en volumen de agua y 100 partes en volumen de ácido clorhídrico al 32%, cristalizando con ello la etanolamina formada. Los cristales se extraen por succión y se recrystalizan desde agua para su purificación. Su punto de fusión es de 145-146°.

La etanolamina así obtenida, se transforma entonces en la 2-hidroxi-3-nafto-β-cloroetilamida, para lo cual se suspenden 23,1 partes en peso de 2-hidroxi-3-naftoetanolamida (seca a 120°) en 250 partes en volumen de benzol absolutamente seco, y se agregan a gotas 14 partes en peso de cloruro de tionilo, agitando e hirviendo. Para complementar la cloración, se sigue agitando todavía durante seis horas, mientras



hierve la solución, con lo que escapa cloruro de hidrógeno. La mezcla se deja enfriar, y el sedimento amarillo se separa del líquido mediante succión y se lava con gasolina. El punto de fusión de la cloroetilamida obtenida es de 171°C.

5 Para la transformación en la 2-(2'-hidroxi-naftil(3'))-oxazolina, se pulverizan 13 partes en peso de la 2-hidroxi-3-nafto-β-cloroetilamida, y se incorporan a una solución de 40 partes en peso de acetato sódico (anhidro) y 100 partes en volumen de agua. Se sigue agitando durante otras dos horas. Entretanto se produce el cierre pretendido del anillo, precipitando el compuesto oxazolínico con ello formado. Para su purificación, se le extrae por succión, y el producto bruto así obtenido se cristaliza desde metanol, agregando un poco de una solución al 10% de acetato sódico. El compuesto oxazolínico obtenido representa un producto casi incoloro, bien cristalizado, cuyo punto de fusión es de 154°.

10

15

Ejemplo 2°

20

Un papel soporte heliográfico blanco, provisto de una mano previa de acetato de polivinilo y ácido silícico coloidal, se recubre con una solución de

25

- 4,0 partes en peso de ácido cítrico
- 3,0 " " " de ácido bórico
- 4,0 " " " de tiourea
- 3,0 " " " de la sal sódica del ácido naftalin-1,3,6-trisulfónico
- 1,0 " " " de la sal doble de cloruro de cinc del diazocompuesto del 1-amino-2,5-dietoxi-4-morfolino-benzol
- 1,2 " " " del compuesto de la fórmula 6, la 2-(3',5'-dihidroxi-fenil)oxazolina y
- 4,0 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado
- 30 en 100,0 " " " de agua.



Com el material heliogràfico así fabricado, se obtienen copias en tonos pardos, sobre fondo blanco.

Si en lugar del diazocompuesto arriba indicado se emplea la sal de cloruro de cinc del diazocompuesto del 1-amino-4-(N-etil-N-oxietil-amino)-benzol, entonces obtienen con tonos pardos oscuros, y empleando la sal doble de cloruro de cinc del diazocompuesto del 1-amino-3-etoxi-4-(N,N-dietil-amino)-benzol, copias con tonos rojos tirando a violeta.

Resultados igualmente buenos se consiguen empleando el compuesto de la fórmula 5, la 2-(2',4'-dihidroxi-fenil)-oxazolina, o el compuesto de la fórmula 7, la 2-(4'-bromo-3',5'-dihidroxi-fenil)-oxazolina, en lugar del compuesto de la fórmula 6.

Ejemplo 3º

Un papel soporte heliogràfico blanco provisto de una mano previa de acetato de polivinilo y àcido silícico coloidal, se recubre con una solución a base de:

- 4,0 partes en peso de àcido cítrico
- 3,0 " " " de àcido bórico
- 6,0 " " " de sulfato de aluminio
- 1,0 " " " de la sal doble de cloruro de cinc del diazocompuesto del 1-amino-2,5-dimetoxi-4-toluil-mercaptobenzol
- 1,0 " " " del compuesto de la fórmula 2, la 2-(3'-hidroxi-fenil)oxazolina, y
- 4,0 " " " de àcido clorhídrico concentrado en
- 100,0 " de agua.

Después de expuesto el papel sensibilizado así elaborado, y una vez revelado con gas de amoniaco, se obtienen copias con líneas amarillas, sobre un fondo blanco puro.

Si en lugar del diazocompuesto más arriba citado se emplea la sal doble de cloruro de cinc del diazocompuesto del



1-amino-2,5-dietoxi-4-benzoil-aminobenzol, entonces se obtienen copias del mismo tono de color.

Resultados igualmente buenos se consiguen empleando el compuesto de la fórmula 1, la 2-(2'-hidroxi-fenil)-oxazolina, el compuesto de la fórmula 3, la 2-(4'-metil-2'-hidroxi-fenil)-oxazolina, o el compuesto de la fórmula 4, la 2-(4'-metoxi-2'-hidroxi-fenil)-oxazolina, en lugar del compuesto de la fórmula 2.

Ejemplo 4º

Sobre un papel soporte heliográfico blanco provisto de una mano previa de acetato de polivinilo y ácido silícico coloidal, se aplica una solución de

- 0,6 partes en peso de ácido cítrico
- 3,5 " " " de ácido bórico y
- 2,0 " " " del sulfato del diazocompuesto de 1-amino-2,5-dietoxi-4-(4'-etoxi-fenil)-benzol en

100,0 partes en volumen de agua,

secándose a continuación. Se obtiene un papel copiativo para el procedimiento semihúmedo. Después de expuesto bajo un clisé transparente, se emplea para su revelado la solución siguiente:

- 4,0 partes en peso de citrato trisódico
- 2,0 " " " de fosfato trisódico
- 2,0 " " " de borato sódico
- 4,0 " " " de tiourea
- 0,2 " " " de ácido 1-isopropilnaftalinsulfónico (sal sódica)
- 1,2 " " " del compuesto de la fórmula 9, la 2-(5'-hidroxi-naftil(2'))-oxazolina, y
- 10,0 partes en volumen de glicolmonometiléter en
- 100,0 " " " de agua.

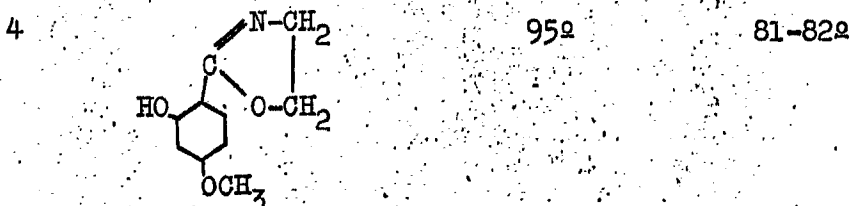
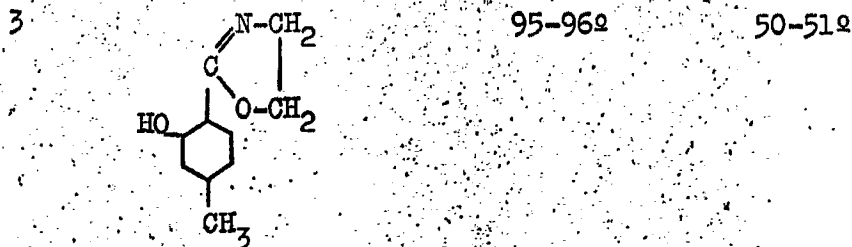
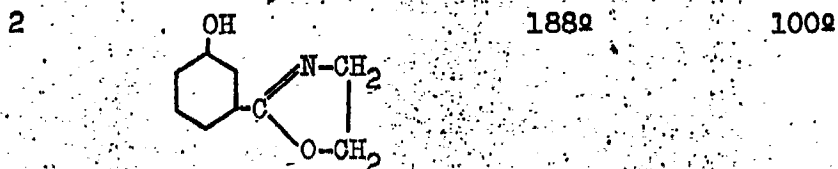
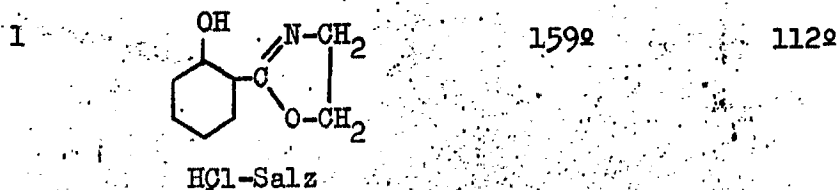


Se obtienen copias heliográficas con líneas rojo violeta, sobre fondo blanco puro.

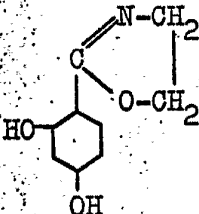
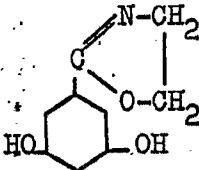
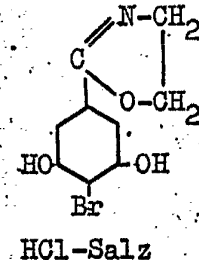
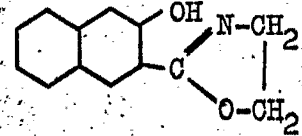
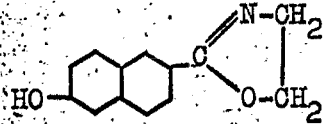
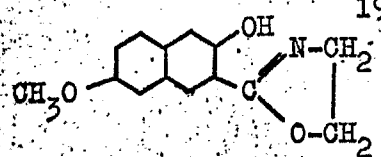
Resultados igualmente buenos se obtienen empleando la sal doble de cloruro de cinc del diazocompuesto del 1-amino-2,5-dietoxi-4-toluilmercaptobenzol en lugar del diazocompuesto más arriba citado.

En la solución del revelador se puede emplear también el compuesto de la fórmula 10, la 2-(6'-metoxi-2'-hidroxinaftil(3')-7-oxazolina, en lugar del compuesto de la fórmula 9.

<u>Número</u>	<u>Fórmula</u>	<u>Punto de fusión</u>	<u>Punto de fusión de las etanolamidas de partida</u>
---------------	----------------	------------------------	---





Número	Fórmula	Punto de fusión	Punto de fusión de las etanolamidas de partida
5		200-201º	157º
5			
6		215-216º	180º
10			
7	 HCl-Salz	233-235º	176º (Compuesto diace- toxi)
15			
8		154º	145-146º
20			
9		200º	205º
25			
10		192º	115º
30			

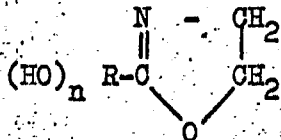


Número	Fórmula	Punto de fusión	Punto de fusión de las etanolamidas de partida
11		205-206º	184-185º
12		173-174º	140-141º
13		182º	210-213º

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

- REIVINDICACIONES -

1. Un procedimiento de diazotipia puesto en práctica mediante la utilización de un compuesto hidroxilo como componente azoico, compuesto en el que un grupo básico heterocíclico está ligado a un grupo aromático, caracterizado porque como componente azoico se emplea un compuesto de la fórmula A



en la que

R es un anillo benzólico o naftalínico, y n es igual a 1 ó 2,



pudiendo R estar sustituido, además de con uno o ambos grupos hidroxilo y el grupo oxazolinico, también con alcohol, alcoxi o halógeno.

5

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita : "UN PROCEDIMIENTO DE DIAZOTIPIA".

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

10

Madrid, 9 Diciembre 1.966

BERNARDO UNGRIA
p.p.

15

20

25

30