

346154



346 154

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: KALLE AKTIENGESELLSCHAFT.

RESIDENCIA: Rheingaustrasse 190-196 - 6202

WIESBADEN-BIEBRICH - ALEMANIA.-

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION  
DE UN MATERIAL DE DIAZOTIPIA".

Prioridad: Patente alemana K 60 482 n.º IXa/57 del 18-10-66.

IG.

-1-

**POOR  
QUALITY**



1        Para la confección de originales intermedios, se pre-  
tende en la diazotipia obtener tonos de color de gran fuerza  
de cubrición, es decir, que absorban de manera especialmente  
fuerte en la gama de longitudes de ondas de las fuentes lu-  
5        minosas destinadas a aparatos heliográficos. Para ello son  
apropiados colorantes amarillos hasta tirando a pardos, con  
una absorción de la luz de entre 3300 y 4400 Å. Estos tonos  
de color, no obstante, son relativamente claros y adolecen  
del inconveniente de un contraste visual relativamente pe-  
10        queño, lo que dificulta el control directo de los originales  
intermedios.

      Por ello se suele emplear generalmente una mezcla de  
componentes azoicos o de copulación que copulan desde amari-  
llo hasta verde amarillento, con otros que proporcionan co-  
15        lorantes pardos hasta pardo rojizos. Con ello se obtienen  
dibujos algo más oscuros y ricos de contraste.

      Se ha ensayado también el aumentar el contraste visual  
mediante la adición de copuladores azules. Ahora bien, a es-  
te particular se ha podido comprobar que con una determinada  
20        cantidad de copuladores azules, si bien se podía conseguir  
un aumento notable del contraste, en cambio se menoscababa  
sustancialmente la transparencia del fondo de la copia y la  
fuerza de cubrición de las líneas. Además tienen los colo-  
rantes azules, a partir de una determinada concentración, el  
25        inconveniente de que ya no pueden ser eliminados con agentes  
reductores, por ejemplo, soluciones de  $\text{SnCl}_2$ , a efectos de  
realizar correcciones. Estos inconvenientes han sido hasta  
ahora un gran impedimento para la utilización de copuladores  
azules en calidad de adiciones aumentadoras del contraste a  
30        materiales destinados a originales intermedios.

346154



1 Es conocido el emplear para la fabricación de materia-  
les de originales intermedios, en calidad de diazocompues-  
tos, derivados de la p-fenilenodiamina diazotados unilate-  
5 ralmente con un grupo amino terciario. Para el material de  
dos componentes se suelen emplear generalmente los deriva-  
dos dialcoholamínicos, de copulación más lenta, mientras que  
para el material de un sólo componente, al que el componente  
de copulación no se le agrega hasta la incorporación del  
revelador, resultan mejor apropiados los diazocompuestos  
10 de copulación más rápida, con radicales sustituidos aromáti-  
camente en el aminonitrógeno, o con sustituyentes heterocí-  
clicos p-constantés, ligados a través de nitrógeno.

Es conocido asimismo, el emplear como componentes de  
copulación fenoles, entre otros los derivados del ácido re-  
15 sorcílico, en calidad de copulador pardo, e hidroxifenil-  
ureas en calidad de copulador amarillo, mientras que se em-  
plean naftoles, entre otros las 2-hidroxi-3-naftoamidas, en  
calidad de copulador azul.

Como portadores de capa para materiales de originales  
20 intermedios, se utilizan generalmente bases transparentes,  
tales como papeles transparentes naturales o transparentiza-  
dos, papeles transparentes barnizados con acetilcelulosa,  
hojas de acetilcelulosa u otras hojas, que permitan una sen-  
sibilización por difusión.

25 Se ha descubierto ahora que, de manera inesperada, se  
obtienen originales intermedios de buen poder de cubrición  
y, al mismo tiempo, ricos de contraste, si se emplean com-  
puestos de la fórmula I (pág. 12 en el apéndice), en la que  
R<sub>1</sub> representa un radical alcohol inferior, R<sub>2</sub> un radical  
30 alcohol con hasta 10 átomos de carbono, y X el anión del

346154



1 compuesto de diazónio, empleándose tales compuestos en cali-  
dad de componente diazoico junto con compuestos de la fórmu-  
la II (pag. 12), en la que  $R_1$  representa  $-COX$ ,  $-NHCONH_2$ ; X  
significa  $-OH$ ,  $-OCH_3$ ,  $-OC_2H_5$ ,  $-NH_2$ ,  $-N(CH_3)_2$ ,  $-N(C_2H_5)_2$ ,  
5  $-NHCH_2CH_2OH$ ;  $R_2$  representa  $-H$ ,  $-OH$ ;  $R_3$  es  $-H$  o halógeno y  
 $R_2 = OH$ , cuando  $R_1 = COX$ , en calidad de componente de copu-  
lación para sensibilizar material de diazotipia.

A este particular es ventajoso combinar el componente  
diazoico en la proporción de peso de 6:1 hasta 1:1 con otro  
10 compuesto más de la fórmula I, si bien aquí  $R_1$  y  $R_2$  represen-  
tan, junto con el átomo de nitrógeno al que están ligados, un  
radical heterocíclico de 5 ó 6 miembros.

Preferentemente contiene el material conforme al inven-  
to adicionalmente una menor cantidad, es decir, a lo sumo  
15 25% en peso con relación a la cantidad total de componentes  
de copulación, de un copulador azul en si conocido, de la  
fórmula III, en la que  $R_1$  significa  $-H$ , un alcoholo inferior  
o hidroxialcoholo,  $R_2$  un alcoholo inferior, hidroxialcoholo  
aminoalcoholo, pirrolidinoalcoholo, morfolinoalcoholo o pi-  
20 perazinoalcoholo, o bien  $R_1$  y  $R_2$ , junto con el átomo de ni-  
trógeno al que están ligados, un radical heterocíclico de 5  
ó 6 miembros.

Como grupos alcoholo "inferiores", etc., deben enten-  
darse aquí en general grupos de cadena recta o ramificados,  
25 con no más de 5 átomos de carbono. Como fuente para el anión  
de las sales de diazonio, es apropiado cualquier ácido cono-  
cido para ello, por ejemplo, los hidrácidos, el ácido tetra-  
fluobórico, el tetrafluofosfórico, etc. Las sales de diazo-  
nio pueden ser empleadas también, de la manera conocida, en  
30 forma de sales dobles, por ejemplo, con cloruro de cinc,

346154

17 000



1 cloruro de cadmio o tetracloruro de estaño.

Con la combinación conforme al invento de componentes diazoicos y componentes de copulación, se obtienen originales intermedios de gran fuerza de cubrición, con líneas de color pardo oscuro de fuerte contraste y buena transparencia del fondo de la copia. El contraste visual se refuerza todavía más, agregando a la mezcla sensibilizadora copuladores azules de la fórmula III. Mientras no se sobrepase el límite más arriba indicado para la proporción cuantitativa del copulador azul, se pueden desteñir todavía sin dificultad las líneas de la copia transparente obtenida, para así corregirla.

En contra de lo que era de esperar, pudieron conseguirse también con los compuestos de alcoholaralcoholamino-benzoldiazonio aquí empleados, de copulación relativamente rápida, y eventualmente con los compuestos de benzoldiazonio sustituidos heterocíclicamente, que hasta ahora eran considerados como inapropiados para el empleo en material de dos componentes, materiales con una capacidad de almacenaje satisfactoria, combinando para ello los ácidos orgánicos e inorgánicos usuales en calidad de estabilizadores para material de diazotipia, por ejemplo, el ácido cítrico, el tartárico, el naftalín-1,3,6-trisulfónico (sal sódica), el bórico, etc., con ácidos benzolsulfónicos sustituidos, por ejemplo, el ácido 2-hidroxi-5-sulfobenzónico.

Los materiales conforme al invento se caracterizan, sobre todo al agregárseles compuestos de diazonio con sustituyentes heterocíclicos p-constantés, ligados a través de nitrógeno, por un comienzo de revelado especialmente fuerte, es decir, por una formación de partes de imagen bien dibuja-



346154

1 das ya al comienzo del revelado, cosa que, en combinación  
con la citada capacidad de almacenaje, no habia podido con-  
seguirse hasta ahora.

5 Como portadores para las capas fotosensitivas, son apro-  
piados los materiales transparentes corrientes ya citados  
más arriba.

10 Las mezclas sensibilizadoras pueden ser aplicadas sobre  
los portadores, de la manera en sí conocida, a partir de una  
mezcla acuosa o de soluciones en mezclas de agua y de disol-  
ventes orgánicos mezclables con ella, eventualmente también  
agregando disolventes orgánicos no mezclables con agua.

Siguen a continuación varios ejemplos para la fabrica-  
ción de materiales preferentes conforme al invento.

Ejemplo 1º

15 Sobre un portador a base de papel transparente natural,  
se aplicó una solución de

1,0 g de ácido tartárico

1,0 g de ácido naftalin-1,3,6-trisulfónico (sal sódica)

2,0 g de tiourea

20 0,5 g de ácido bórico

0,2 g de ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico

1,0 g de ácido 2,4-dihidroxi-benzóico

2,0 g de hidroxifenilurea

0,6 g de 2-hidroxi-3-nafto-N-(3-morfolinopropil)amida

25 3,0 g de 4-diazo-N-benzil-N-etil-anilina (sal doble con  
cloruro de cinc)

1,0 g de 4-diazo-1-morfolino-benzol (sal doble con clo-  
ruro de cinc) y

1,0 g de cloruro de cinc

30 en 15 c.c. de isopropanol y 80 c.c. de agua. El exceso de la



1 solución fué eliminado de la manera usual, y el papel fué  
secado. Después de expuesto debajo de un original y de reve-  
lado mediante vapores de amoniaco, se obtuvo un original in-  
termedio con líneas de color pardo oscuro, casi negras, de  
5 gran poder de cubrición, y muy apto para seguir calcando.

Los mismos buenos resultados se consiguieron con papel  
transparentizado en calidad de portador.

Empleando la misma cantidad de

10 4-diazo-N,N-dimetil-anilina (sal doble con cloruro de  
cinc)

4-diazo-N,N-di etil-anilina (sal doble con cloruro de  
cinc) o

4-diazo-2-metil-N-etil-anilina (sal doble con cloruro  
de cinc)

15 en lugar de 4-diazo-N-benzil-N-etil-anilina, se obtuvieron  
copias con líneas pardas a pardo rojizas, y con contrastes  
marcadamente inferiores.

20 El material heliográfico fabricado de acuerdo con el in-  
vento no se vió afectado en modo alguno al cabo de un alma-  
cenaje de tres meses, a temperaturas de entre 20 y 25° C.

25 Los materiales correspondientes, que en lugar de 4-diazo-N-  
etil-N-benzil-anilina contenían 4-diazo-N,N-di etil-anilina o  
4-diazo-N-etil-2-metil-anilina, presentaron al cabo del mis-  
mo tiempo fenómenos de envejecimiento y de descomposición,  
que se manifestaron en forma de una incipiente copulación  
parcial, empeoramiento de la transparencia, disminución de  
la gradación y del poder de cubrición. Al ser almacenado a  
temperatura elevada, resistió el material conforme al inven-  
to el esfuerzo aproximadamente el doble de bien que el ma-  
30 terial de comparación.



346154

17.00

1 Ejemplo 2º

Sobre papel transparente natural, barnizado con aproximadamente 10 a 20 g/m<sup>2</sup> de acetato de celulosa (aproximadamente 50 - 54 % de CH<sub>3</sub>COOH), se aplicó una solución de

5 1,0 g de ácido tartárico

2,0 g de tiourea

0,5 g de ácido naftalin-1,3,6-trisulfónico (sal sódica)

1,0 g de ácido bórico

0,2 g de ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico

10 1,0 g de 2,4-dihidroxi-benzo-etanolamida

1,0 g de 2,4-dihidroxi-benzoamida

0,2 g de 2-hidroxi-3-nafto-N-(3-morfolino-propil)amida

3,0 g de 4-diazo-N-benzil-N-etil-anilina (sal doble con cloruro de zinc) y

15 1,0 g de 4-diazo-1-morfolino-benzol (sal doble con cloruro de cinc)

en 40 c.c. de agua y 50 c.c. de isopropanol, eliminándose el exceso de la manera usual, y secándose el material. Después de exponer bajo un original y revelar con vapores de amoníaco, se obtuvo un original intermedio con líneas de color pardo oscuro muy bien legibles y de gran poder de cubrición, a la vez que con un fondo de copia de transparencia muy buena.

Al emplear

25 4-diazo-N,N-dimetil-anilina (sal doble con cloruro de cinc)

4-diazo-N,N-dietyl-anilina (sal doble con cloruro de cinc)

30 4-diazo-2-metil-N-etil-anilina (sal doble con cloruro de cinc)

346154



1 4-diazo-3-etoxi-N,N-dietyl-anilina (sal doble con cloruro de cinc)

en lugar de 4-diazo-N-benzil-N-etil-anilina, se obtuvieron copias con líneas de color pardo claro, sustancialmente más pobres de contraste.

Ejemplo 3º

Sobre una hoja de acetato de celulosa con un contenido de acetato de 50 - 54 % (calculado en forma de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), se aplicó una solución de

10 1,0 g de ácido tartárico  
0,5 g de ácido bórico  
1,0 g de éster metílico del ácido 3,5-dihidroxi-benzóico

15 2,0 g de 3-hidroxi-fenilurea  
0,6 g de 2-hidroxi-3-nafto-N-(morfolino-propil)amida  
0,2 g de ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico  
3,0 g de 4-diazo-N-benzil-N-etil-anilina (sal doble con cloruro de cinc)

20 1,0 g de 4-diazo-1-morfolino-benzol y  
2,0 g de tiourea

en 40 c.c. de agua, 50 c.c. de isopropanol y 3 c.c. de ácido acético glacial, eliminándose el exceso de la manera usual, y secándose el material.

25 Después de exponer bajo un original y de revelar con vapores de amoníaco, se obtuvo un original intermedio, cuyas líneas son de color pardo oscuro y muy ricas de contraste, que recubren bien.

Al emplearse

30 4-diazo-N,N-dietyl-anilina (sal doble con cloruro de cinc)

346154



1 4-diazo-N,N-dimetil-anilina (sal doble con cloruro de cinc)

4-diazo-2-metil-N-etil-anilina (sal doble con cloruro de cinc) o

5 4-diazo-3-etoxi-N,N-dietyl-anilina (sal doble con cloruro de cinc)

en lugar de 4-diazo-N-benzil-N-etil-anilina, se obtuvieron copias de un tono de color pardo más claro y con un contraste marcadamente menor.

10 Ejemplo 4º

Sobre un papel transparente natural, barnizado con acetato de celulosa (aproximadamente 50 a 54 % de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y una densidad de barniz de 10 - 20  $\text{g}/\text{m}^2$ ), se aplicó la solución siguiente, eliminándose el exceso de manera adecuada y secándose el material:

- 15 1,0 g de ácido tartárico  
2,0 g de tiourea  
0,5 g de ácido naftalin-1,3,6-trisulfónico (sal sódica)  
1,0 g de ácido bórico
- 20 1,0 g de 2,4-dihidroxi-benzo-etanolamida  
2,0 g de 3-hidroxi-fenilurea  
0,2 g de ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico  
0,2 g de 2-hidroxi-3-nafto-N-(3-morfolino-propil)amida  
4,0 g de 4-diazo-N-benzil-N-etil-anilina (sal doble con
- 25 cloruro de cinc)

en 45 c.c. de agua

50 c.c. de isopropanol.

2 c.c. de ácido fórmico.

30 Después de exponer bajo un original, proporciona el revelado con vapores de amoniaco líneas de color pardo muy oscu-

346154

17 OCT



1 ro, ricas en contraste y de buen poder de cubrición, al mismo tiempo que una buena transparencia del fondo de la copia.

Ejemplo 5º

5 Sobre un papel de trapos transparentizado artificialmente, se aplicó la solución siguiente, eliminándose el exceso de la manera usual, y secándose el material:

1,0 g de ácido tartárico

2,0 g de tiourea

0,5 g de ácido bórico

10 1,0 g de ácido naftalin-1,3,6-trisulfónico (sal sódica)

0,2 g de ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico

1,0 g de 3-hidroxi-fenilurea

1,0 g de 2,4-dihidroxi-benzo-etanolamida

1,8 g de 4-diazo-N-benzil-N-etil-anilina (sal doble con  
15 cloruro de cinc)

1,0 g de cloruro de cinc

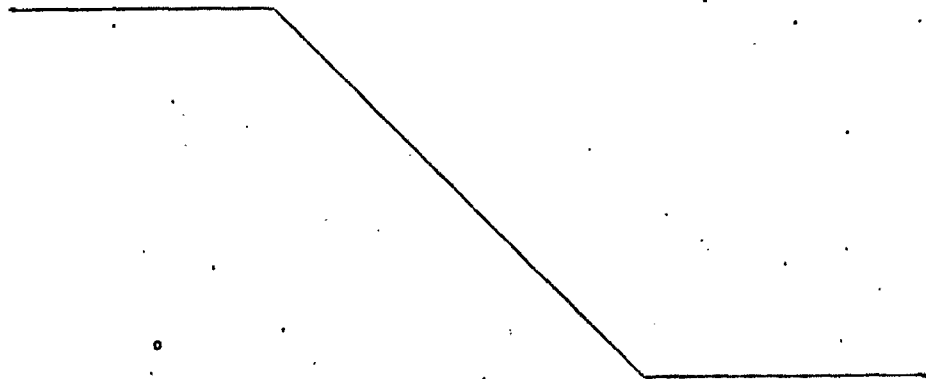
en 80 c.c. de agua

15 c.c. de isopropanol

20 El material provisto de esta capa proporciona, una vez expuesto bajo un original y al ser revelado con vapores de amoniacó, líneas de color pardo oscuro de buen poder de cubrición y buen contraste.

25

30



346154

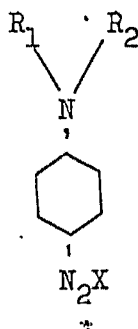
17 OCT



1

5

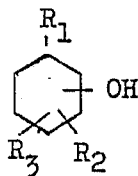
Fórmula I.



10

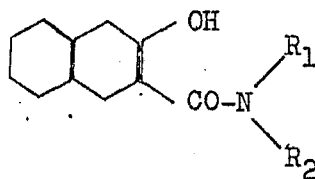
15

Fórmula II



20

Fórmula III



25

30

346 154

17 OCT

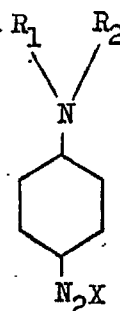


1 En resumen, la Patente de Invención que se solici-  
ta, recaerá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

5 1. Procedimiento para la fabricación de un material  
de diazotipia de dos componentes para la confección de ori-  
ginales intermedios, en el que se sensibiliza un portador  
transparente mediante la aplicación de una solución, que -  
contiene al menos un compuesto diazoico fotosensitivo del  
tipo de la p-fenilendiamina diazotada unilateralmente con  
10 un átomo de nitrógeno terciario, así como uno o varios com-  
ponentes de copulación en sí conocidos, caracterizado por-  
que se emplean, como componente diazoico, compuestos de la  
fórmula (I)

15



en la que

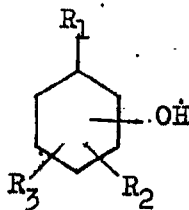
20

R<sub>1</sub> significa un resto alcohilo inferior,

R<sub>2</sub> significa un radical aralcohilo con hasta 10 áto-  
mos de carbono, y

X significa el anión del compuesto de diazonio  
y como componente de copulación se emplean compuestos de la  
25 fórmula (II)

25



30

en la que

346154



1

R<sub>1</sub> significa -COX, -NHCONH<sub>2</sub>,

X significa -OH, -OCH<sub>3</sub>, OO<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -NH<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  
-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH,

R<sub>2</sub> significa -H, -OH

5

R<sub>3</sub> significa -H o halógeno, y siendo

R<sub>2</sub> = OH, cuando R<sub>1</sub> = COX.

2. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación

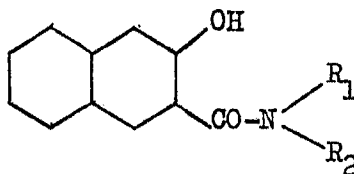
10

1, caracterizado porque, en calidad de componente diazoico, se emplea una mezcla a base de: (a) un compuesto de la fórmula I, en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y X tienen el mismo significado - que en la Reivindicación 1, y (b) un compuesto de la misma fórmula, en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, junto con el átomo de nitrógeno al que están ligados, forman un radical heterocíclico - de 5 ó 6 miembros, siendo la proporción en peso entre los

15

3. Procedimiento de acuerdo con las Reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque, en calidad de componente de copulación, se emplea adicionalmente un compuesto de la fórmula (III)

20



en sí conocido como copulador azul, en la que

25

R<sub>1</sub> significa H, un radical alcoholo o hidroxialcoholo inferior,

R<sub>2</sub> un radical alcoholo, hidroxialcoholo, aminoalcoholo, pirrolidinoalcoholo, morfolinoalcoholo o piperazinoalcoholo inferior, o

30

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> junto con el átomo de nitrógeno al que es-

