



NUMERO 352.983

# 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: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDI-  
MIENTO PARA LA FABRICACION DE UN MA-  
TERIAL DE DIAZOTIPIA DE UN SOLO COM-  
PONENTE".

Prioridad: Patente alemana n.º K 62 089 del 22-4-67  
IXa/57b

ES



20

1           Es conocido el emplear para la fabricación de materiales  
de diazotipia compuestos de benzoldiazonio que, en la posi-  
ción p respecto al grupo diazo, contienen un grupo amino ter-  
ciario como sustituyente. Para su utilización en un material  
5           de un sólo componente son apropiados de estos compuestos,  
aquellos que se caracterizan por una alta velocidad de copu-  
lación. Entre ellos figuran sobre todo los compuestos con  
radicales aralcohilo o cicloalcohilo en el grupo amino ter-  
ciario, pero también aquellos en que dicho grupo amino es  
10           parte componente de un determinado anillo heterocíclico, por  
ejemplo, de un anillo morfolino. La velocidad de copulación  
del grupo citado en último lugar de estos compuestos de dia-  
zonio necesita, no obstante, ser aumentada por lo general me-  
diante otros sustituyentes determinados en el núcleo benzóli-  
15           co, convenientemente en la posición 3 respecto al grupo dia-  
zo, para satisfacer las exigencias en cuanto su utilización  
en un material de un sólo componente.

          Otra exigencia puesta a todos los materiales de diazo-  
tipia, es una sensibilidad a la luz lo más alta posible. Es  
20           verdad que, mediante determinadas combinaciones de sustituyentes,  
se ha conseguido ya mejorar la velocidad de copula-  
ción y la sensibilidad a la luz de los compuestos de diazonio  
del tipo más arriba mencionado, pero no obstante sigue sien-  
do muy pequeña la selección de tales compuestos, de manera  
25           que en un material de un solo componente, en el que también  
la selección de componentes de copulación apropiados es re-  
lativamente pequeña, únicamente se puede producir en el cal-  
co un número limitado de azocolorantes. En especial se de-  
sean aquí también tonos de color que resulten apropiados pa-  
30           ra la confección de originales intermedios, o sea, coloran-



1 tes que absorban en la misma gama de longitudes de onda que los compuestos de diazonio sensibles a la luz.

5 . Por la patente belga n° 676.820 se sabe que los compuestos de benzoldiazonio del tipo más arriba descrito, que contienen un grupo trifluorometilo en la posición m respecto al grupo diazonio, muestran una velocidad de copulación sustancialmente elevada. La sensibilidad a la luz de estos compuestos, no obstante, no se mejora por la introducción del grupo trifluorometilo.

10 El propósito del invento era el, mediante el hallazgo de nuevos compuestos de diazonio, elaborar un material de diazotipia de un solo componente que poseyera, tanto una mayor sensibilidad a la luz, como también una velocidad de copulación más elevada.

15 De acuerdo con el invento se propone un material de diazotipia de un solo componente, dotado de un portador y de una capa fotosensitiva, que está caracterizado por el hecho de que la capa fotosensitiva contiene un compuesto de benzoldiazonio de la fórmula general I (pág. 10), en la que

20 R<sub>1</sub> significa un grupo cicloalcohilo o aralcohilo con a lo sumo 10 átomos de C, y

R<sub>2</sub> un grupo alcohilo o hidroxialcohilo con 1 - 3 átomos de C, o bien

25 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, junto con el átomo de nitrógeno al que están ligados, un radical heterocíclico de 6 ó 7 miembros, siendo

R<sub>3</sub> el grupo trifluorometilo, y

X el anión del compuesto de diazonio.

30 Los radicales heterocíclicos pueden, de la manera conocida, contener otros sustituyentes, por ejemplo, grupos al-



1 cohilo. El anión del compuesto de diazonio puede estar deri-  
vado de cualquier ácido corriente apropiado para ello, y el  
compuesto puede asimismo, de la manera conocida, hallarse  
presente como sal doble o como sal compleja, por ejemplo, con  
5  $ZnCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $SnCl_4$ ,  $HBF_4$  ó  $HPF_6$ .

Los diazocompuestos conforme al invento poseen una sen-  
sibilidad a la luz bastante superior que los correspondien-  
tes compuestos no sustituidos en el anillo benzólico, y una  
sensibilidad a la luz sustancialmente superior que aquellos  
10 diazocompuestos que, en lugar del grupo  $CF_3$ , llevan otros  
sustituyentes, tales como grupos alcohol, halógeno o alcoxi.  
También con relación a los compuestos que contienen un grupo  
trifluorometilo en la posición m respecto al grupo diazo, es-  
tá la sensibilidad a la luz mejorada considerablemente.

15 Asimismo está elevada marcadamente la energía de copu-  
lación frente a los diazocompuestos que, en la posición o res-  
pecto al grupo diazo, no lleva sustituyente o llevan un sus-  
tituyente distinto.

Como consecuencia de su elevada velocidad de copula-  
20 ción, pueden los nuevos diazocompuestos ser empleados para  
el procedimiento semi-húmedo, mientras que no es este el caso  
frecuentemente en los compuestos correspondientes no susti-  
tuidos, o sustituidos por otros grupos.

Los colorantes conseguidos con los diazocompuestos rei-  
25 vindicados y los componentes de copulación empleados usual-  
mente en el revelado húmedo, son muy resistentes a la luz y,  
a base de su absorción de la luz en el ultravioleta, apro-  
piados para la confección de originales intermedios. También  
el blanco en el fondo de las copias terminadas, es notable-  
30 mente bueno.



Ejemplo 1º

Un papel soporte heliográfico blanco fue recubierto con una capa de una solución de

0,3 g de goma arábiga

0,5 g de ácido tartárico

4,0 g de sodio naftalin-1,3,6-trisulfónico, y

1,7 g de 1-diazo-2-trifluorometil-4-piperidino-benzol

(como sal doble de tetracloruro de estaño)

en 100 c.c. de agua, y se dejó secar. Una vez expuesto fotográficamente, fué revelado mediante la aplicación de una solución de

0,6 g de floroglucina

0,6 g de resorcina

1,5 g de tiourea

7,2 g de tetraborato potásico

0,8 g de hidróxido potásico, y

0,1 g de sodio isopropilnaftalinsulfónico

en 100 c.c. de agua.

Fueron obtenidas copias con líneas de color pardo oscuro sobre fondo blanco.

El diazocompuesto empleado puede ser obtenido fácilmente a partir del producto de la reacción de la piperidina con trifluoruro 3-cloro-6-nitrobenzónico (punto de fusión: 63 - 64° C), mediante reducción (catalíticamente con Ni + H<sub>2</sub>) y diazotación, en forma de sal doble de cloruro de estaño, bellamente cristalina.

Si en lugar del diazocompuesto de más arriba se emplea una cantidad equimolar de 1-diazo-4-piperidino-benzol, entonces se obtiene un material de diazotipia que es marcadamente menos sensible a la luz, copula más lentamente y, al ser



1        revelado, muestra un fuerte empobrecimiento de los colorantes.

Ejemplo 2º

5        Un papel soporte heliográfico blanco, provisto de una mano previa de acetato de polivinilo y de ácido silícico coloidal; fué recubierto con una capa de una solución de

0,3 g de goma arábica

0,5 g de ácido cítrico

3,5 g de sodio naftalin-1,3,6-trisulfónico, y

10        1,8 g de 1-diazo-2-trifluorometil-4-(4'-acetil-piperazino)-benzol (en forma de hexafluorofosfato)

en 100 c.c. de agua, y se secó. Mediante exposición fotográfica y revelado con el revelador indicado en el ejemplo 1º, se obtuvieron copias con líneas pardas sobre fondo blanco.

15        Para la obtención del diazocompuesto empleado, se disolvieron 21,5 g (0,25 moles) de piperazina en 100 c.c. de dimetilsulfóxido, se calentó la solución a 120 - 130º C, se agregaron a gotas lentamente 11,3 g (0,05 moles) de trifluoruro 3-cloro-6-nitro-benzóico, y a continuación se mantuvo la mezcla todavía durante 7 - 8 horas a 120 - 130º en un refrigerador de reflujo. La mezcla de la reacción se vertió en agua, agitando, obteniéndose en el tratamiento ulterior 12 g de

20        1-nitro-2-trifluorometil-4-piperazino-benzol, con un punto de fusión de 77 - 78º C.

25        A efectos de su acetilación, se disolvieron 12 g del cuerpo nitro obtenido, junto con 1 g de cloruro de cinc, anhídrico, en 500 c.c. de anhídrido acético, calentándose al baño maría hasta que el color, rojo al principio, viró al amarillo. La mezcla de la reacción fué vertida a continuación en agua, agitándose, y el compuesto acetílico obtenido,

30



1 oleaginoso al comienzo, fué mezclado con etanol en un mortero. Después del tratamiento, se obtuvieron 9 g de 1-nitro-2-trifluorometil-4-(4'-acetil-piperazino)-benzol, con un punto de fusión de 118 - 119° C.

5 Después de la reducción con níquel Raney e hidrógeno en un autoclave, se obtuvo el 1-amino-2-trifluorometil-4-(4'-acetilpiperazino)-benzol que, después de la diazotación normal, proporcionó el diazocompuesto en forma de hexafluorofosfato cristalino.

10 Con el mismo resultado se puede emplear, en lugar de este diazocompuesto, también una cantidad equimolar de 1-diazo-2-trifluorometil-4-morfolino-benzol.

Ejemplo 3º

15 Un papel transparentizado fué recubierto con una capa de una solución de

0,5 g de ácido cítrico

3,5 g de sodio naftalin-1,3,6-trisulfónico

0,1 g de saponina, y

3,0 g del diazocompuesto a base de 2-trifluorometil-4-

20 (N-metil-N-bencil)amino-anilina (en forma de tetrafluoroberato)

en 90 c.c. de agua

y 10 c.c. de isopropanol

25 y se secó. Después de expuesto fotográficamente, se reveló con la solución de revelador indicada en el ejemplo 1º. Se obtuvieron copias con líneas de un color pardo oscuro intenso sobre fondo transparente, que resultan muy apropiadas como originales intermedios para seguir calcando.

30 El diazocompuesto empleado, a base de 2-trifluorometil-4-(N-metil-N-bencil)amino-anilina, fué obtenida de la mane-



1 ra siguiente;

5 5-cloro-2-nitro-trifluorometilbenzol fué hecho reaccio-  
nar, de la manera conocida, con N-metil-N-bencilamina, para  
obtener 5-(N-metil-N-bencil)-amino-2-nitro-trifluorometil-  
benzol (punto de fusión: 69 - 70° C), seguidamente se redu-  
jo el grupo nitro catalíticamente (niquel Raney e hidrógeno)  
en el grupo amino, y éste fué diazotado de la manera usual  
en un agente muriático. El diazocompuesto fué separado en  
10 forma de tetrafluoroborato con ayuda de ácido borofluorhí-  
drico al 40 %. El compuesto puro analítico se obtuvo median-  
te recristalización desde metanol/éter (laminillas de color  
amarillo intenso).

15 Si en lugar del diazocompuesto más arriba indicado se  
emplea la 4-diazo-N-metil-N-bencil-anilina, entonces se ob-  
tiene un material de diazotipia, que es aproximadamente 50%  
menos fotosensitivo y que cubre menos bien que el obtenido  
conforme al invento.

Ejemplo 4º

20 Una hoja de acetilcelulosa con 2,5 grupos acetilo por  
unidad de glucosa, que había sido saponificada hasta una  
profundidad de aproximadamente 5/u, fué recubierta con una  
mano de una solución de

- 25 0,5 g de ácido tartárico  
3,5 g de sodio naftalin-1,3,6-trisulfónico  
0,1 g de saponina, y  
3,2 g del diazocompuesto a base de 2-trifluorometil-4-  
(N-metil-N-ciclohexil)amino-anilina (en forma de  
sal doble de cloruro de estaño  
en 90 c.c. de agua  
30 y 10 c.c. de isopropanol,  
y se secó. Mediante exposición debajo de una muestra y reve-



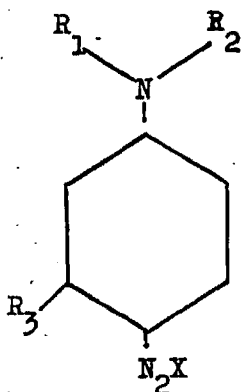
20 A

1 lado con el revelador indicado en el ejemplo 1º, se obtuvo  
sobre la hoja, claramente transparente, una reproducción de  
la muestra en líneas de un color pardo oscuro intenso, que  
5 resultó muy apropiado como original intermedio para seguir  
calcando.

El diazocompuesto empleado se obtiene de la manera si-  
guiente:

10 5-cloro-2-nitro-trifluorometilbenzol fué hecho reaccio-  
nar con N-metil-N-ciclohexilamina, de la manera conocida,  
para obtener 5-(N-metil-N-ciclohexil)amino-2-nitro-trifluo-  
rometilbenzol (punto de fusión: 107 - 109° C). El nitrocom-  
puesto así obtenido fué reducido catalíticamente (niquel Ra-  
ney e hidrógeno) en el aminocompuesto correspondiente, y és-  
te se diazotó en ácido clorhídrico concentrado. El diazocom-  
15 puesto fué aislado en forma de sal doble de cloruro de esta-  
ño, se secó y se digirió repetidas veces con éter (crista-  
les de color amarillo).

20



Fórmula I

25

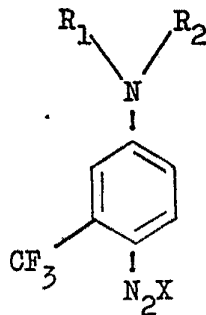
30



1 En resúmen la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Mejoras introducidas en un procedimiento para la  
fabricación de un material de diazotipia de un solo compo-  
nente en el que sobre un portador se aplica una solución -  
que contiene una sustancia fotosensitiva, secándose dicha  
solución, caracterizadas porque se emplea como sustancia fo-  
10 tosensitiva un compuesto de benzoldiazonio de la fórmula -  
general



en la que representa:

R<sub>1</sub>, un grupo cicloalcohilo a aralcohilo con hasta 10 átomos  
de C, y

20 R<sub>2</sub>, un grupo alcohilo o hidroxialcohilo con 1-3 átomos de  
C, o bien

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, junto con el átomo de nitrógeno al que están liga-  
dos, un radical heterocíclico de 6 ó 7 miembros, y  
X, el anión del compuesto de diazonio.

25 2. Se reivindica por último como objeto sobre el que  
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "MEJO  
RAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE  
UN MATERIAL DE DIAZOTIPIA DE UN SOLO COMPONENTE".



29 MAY.

1

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

5

Madrid, 20 de abril de 1968.

BERNARDO UNGRIA

P. P.

10

15

20

25

30