



370307

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C 09
SUBCLASE B

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

RESIDENCIA: Rheingaustrasse 190-196- 6202

WIESBADEN-BIEBRICH- ALEMANIA

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA

CONFECCION DE COPIAS DE DIAZOTIPIA"

Prioridad: Patente alemana, n.º P 17 93 del 150.9 del 8-8-68

370307



1969

1 El invento se refiere a nuevas amidas del ácido cianacético sustituidas básicamente, así como a su utilización como azocomponentes en la diazotipia.

5 Es sabido que determinadas amidas del ácido cianacético son apropiadas como componente azoico o de copulación en la diazotipia, para producir azocolorantes amarillos. Así, por ejemplo, describe la patente estadounidense nº 2.537.001 el empleo de una serie de tales compuestos para tal fin. Ahora bien, algunos de estos copuladores, por ejemplo, el 10 cuerpo básico cianacetamida, proporcionan colorantes que son muy sensibles frente a variaciones del pH. Basta ya el almacenamiento de las copias en condiciones normales, para que cambien marcadamente de tono de color. Una gran parte de los compuestos allí descritos es además demasiado difícilmente soluble para su utilización en soluciones acuosas 15 de recubrimiento. Otro inconveniente de algunos de estos compuestos, por ejemplo, de la cianacetamida no sustituida, es el denominado bicoloramiento de los calcos obtenidos con ellos. En los plenos tonos, o sea, en los lugares no expuestos con alta concentración de diazocompuesto no descompuesto en la capa, se pueden producir colorantes más oscuros como consecuencia de una nueva copulación de la molécula de colorante con otra molécula de diazocompuesto. Por el contrario los medios tonos, o sea, los lugares de menor concentración en diazocompuesto, son reproducidos por coloridos 20 amarillos.

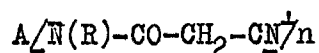
25 Ha sido propuesto ya también el utilizar bis-cianacetamidas en material de diazotipia de dos componentes, en los que los grupos cianacetilamino están ligados a átomos 30 de carbono alifáticos.



1969

1 El propósito del invento ha sido el proponer nuevos
azocomponentes de copulación amarilla, que presenten las
ventajas de las amidas del ácido cianacético conocidas y
que además sean hidrosolubles, proporcionando colorantes
5 resistentes al virado con un tono de color independiente de
la concentración del diazocompuesto.

De acuerdo con el invento se propone una nueva amida
del ácido cianacético, que está caracterizada por correspon-
derse con la fórmula general



en la que

A representa un radical aromático; un radical aromá-
tico que está sustituido por al menos un grupo ami-
no o por un heterociclo que contiene nitrógeno; un
15 radical heterocíclico que contiene nitrógeno, o un
radical alifático que está sustituido por un hetero-
ciclo que contiene nitrógeno, o bien por un grupo
amino que contiene al menos un sustituyente aromáti-
co;

20 R, hidrógeno, un grupo alcoholo con 1 a 3 átomos de C
o un grupo aminoalcoholo con 2 a 6 átomos de C, y
n es la cifra 1 ó 2,

conteniendo al menos uno de los radicales A y R un átomo de
nitrógeno básico.

25 Conforme al invento se propone asimismo el empleo de
una de estas amidas del ácido cianacético como azocomponen-
te en la diazotipia.

30 Como radicales aromáticos en el sentido de la defini-
ción dada más arriba, deben entenderse núcleos de benzol o
de naftalina que, como otros sustituyentes, contienen radi-



AGC 1969

1 cales alcoholes, por ejemplo, radicales metilo, etilo o iso-
propilo; átomos de halógeno, por ejemplo, fluoro, cloro o
bromo; radicales alcoxi, por ejemplo, radicales metoxi, eto-
xi o propoxi, o bien otros radicales con inercia de reacción.
5 Los grupos aminos básicos contenidos en los compuestos con-
forme al invento, son preferentemente terciarios, debido a
su obtención más sencilla, por ejemplo, grupos dialcoholami-
nos, grupos acrilalcoholaminos, grupos aralcohol-alcoholami-
nos y similares. Ahora bien, pueden utilizarse también com-
10 puestos con grupos aminos básicos secundarios o primarios.
Como radicales heterocíclicos con contenido de nitrógeno,
pueden considerarse los anillos de, por ejemplo, la piridi-
na, la diazina, la triazina, la quinolina, la isoquinolina,
el imidazol, la piperidina, la piperazina, la morfolina, la
15 tiomorfolina, la pirrolidina o la hexametenimina, que asi-
mismo pueden estar sustituidos, por ejemplo, por grupos al-
coholes inferiores.

Los compuestos conforme al invento se caracterizan por
una buena solubilidad en las soluciones acuosas de aplica-
20 ción a brocha usuales, débilmente ácidas. Con los diazocom-
puestos usuales, proporcionan no obstante colorantes copula-
tivos con buena resistencia al agua. Los colorantes se ca-
racterizan asimismo por una protección excelente contra la
luz ultravioleta, es decir, por una absorción fuerte en la
25 gama de longitudes de ondas de las lámparas copiadoras usua-
les, de modo que son apropiados en especial para originales
intermedios. Su velocidad de copulación se aproxima mucho a
la de los copuladores de azul usuales, por ejemplo, de la
amida del ácido 2-hidroxi-3-naftoico, de modo que pueden
30 combinarse con tales copuladores de azul para obtener mate-



1 riales copiativos que dibujan en negro y que en los plenos y
medios tonos proporcionan matices negros o grises neutros.
A pesar de la velocidad de copulación relativamente alta de
los compuestos conforme al invento, los materiales copiativos
5 obtenidos con ellos son muy aptos para el almacenamien-
to. Los componentes copulativos conforme al invento pueden
ser empleados también en la solución de revelador, para re-
velar materiales de diazotipia usuales de un sólo componen-
te.

10 Como materiales portadores para materiales de diazoti-
pia de dos componentes que contienen los componentes copula-
tivos conforme al invento, son apropiados prácticamente to-
dos los portadores conocidos, tales como papel, papel trans-
parente u hojas de material sintético. Para el fin preferen-
15 te de utilización, a saber, para la confección de origina-
les intermedios, se prefieren naturalmente portadores trans-
parentes.

Los compuestos conforme al invento no han sido descri-
tos en la bibliografía. Pueden ser preparados mediante la
20 reacción de los ésteres del ácido cianacético con los amino-
compuestos correspondientes. Es ventajosa a este particular
la utilización de amidas alifáticas de ácidos carboxílicos,
por ejemplo, dimetilformamida o dimetilacetamida, en calidad
de disolvente. Este método de preparación se indica en la
25 tabla de fórmulas adjuntas bajo I.

En aminas menos reactivas, es conveniente hacer reac-
cionar con las bases el cloruro cianacético descrito en la
bibliografía (método de preparación II).

Una descripción detallada de la obtención de algunos de
30 los compuestos conforme al invento, se da en los ejemplos.



1 De los compuestos conforme al invento son accesibles
de manera especialmente fácil aquellos en que el grupo cian-
acetilamino asienta en el núcleo benzólico, que asimismo es-
tá sustituido por un grupo amino terciario o por un radical
5 N-heterocíclico, o sea, por ejemplo, los compuestos de las
fórmulas 1 - 7 y 9. Son preferidos por este motivo para la
aplicación práctica.

Ejemplo 1º

10 Un papel soporte heliógráfico blanco, provisto de una
mano previa de ácido silícico coloidal y acetato de polivi-
nilo, se recubre con una solución que contiene

- 4,0 g de ácido cítrico
- 3,0 g de ácido naftalin-1,3,6-trisulfónico (sal sódica)
- 2,0 g de sulfato de aluminio
- 15 3,6 g de tiourea
- 6,0 g de glicerina
- 2,0 ml de isopropanol
- 1,3 ml de ácido acético glacial
- 4,0 g de cloruro de cinc
- 20 2,0 g de la sal doble de cloruro de cinc del cloruro de
2,5-dietoxi-4-morfolino-benzol-diazonio, y
1,0 g del compuesto de la fórmula 1, en
100 ml de agua.

25 Con el papel provisto de esta capa se obtienen, después
de la exposición bajo una muestra transparente y del revela-
do de las copias con gas de amoníaco, calcos con líneas de
fuerte color amarillo anaranjado de excelente resistencia al
agua, sobre un fondo blanco puro.

30 Resultados similarmente buenos se obtienen con los com-
puestos de las fórmulas 2, 3, 4, 5, 6, 11, 12, 14 y 15.



1 El compuesto de la fórmula 1, la cianacético-2-(dime-
tilamino)-anilida, se obtiene por el método general, de la
manera siguiente:

5 27,2 g de 2-dimetilamino-anilina se calientan al baño
de aceite, junto con 24 g éster metílico del ácido cianacé-
tico y 60 ml de dimetilformamida, durante 4 horas a 155 -
160° C de temperatura exterior. La mezcla restante se vierte
en agua de hielo, con lo que el producto, oleoso por lo pronto,
se solidifica. Se extrae por succión y, para su purifi-
10 cación, se recristaliza desde metanol, bajo adición de agua.
Cristales grises claros de un punto de fusión de 105 - 107°
C. Rendimiento: 22 g.

Los compuestos de las fórmulas 2, 3, 4, 5, 6, 11, 12,
14 y 15, se obtienen de manera análoga.

15 Ejemplo 2º

Lo mismo que en el ejemplo primero, se recubre un pa-
pel portador heliográfico. En lugar del componente copulati-
vo allí indicado, se emplea la cantidad equivalente del com-
puesto de la fórmula 8. Después de la exposición y del reve-
20 lado con gas de amoniaco, se obtienen copias con líneas ama-
rillas anaranjadas sobre un fondo blanco puro.

El compuesto de la fórmula 8, la 8-(cianacetilamino)-
quinolina, se prepara conforme al método general II, de la
manera siguiente:

25 11 g de cloruro del ácido cianacético (J. pr. II, 105,
171) se disuelven en 30 ml de acetona y, agitando, se incor-
poran a gotas a una solución de 14,4 g de 8-amino-quinolina
en 100 ml de dioxano. A aproximadamente 50° C precipita el
hidrocloruro del producto de la reacción. Se extrae por suc-
30 ción, el residuo se disuelve en agua, la solución se filtra



1 sobre carbón, y se libera la base con una solución de sosa. Después de extraer por succión, se recristaliza el producto desde metanol. Se obtienen 12 g de cristales blancos de un punto de fusión de 128 - 130° C.

5 Ejemplo 3º

Con la solución aplicable a brocha descrita en el ejemplo 1º, se recubre un papel portador heliográfico blanco, a diferencia de que en lugar del compuesto de la fórmula 1, se emplea la cantidad equivalente del compuesto de la fórmula 13 y, como compuesto fotosensitivo, la cantidad correspondiente de la sal doble de cloruro de cinc del cloruro de 2,5-dimetoxi-4-morfolino-benzoldiazonio. Con el material sensibilizado se confeccionan copias de la manera usual. Después de revelar con gas de amoníaco, se obtienen calcos con líneas de un fuerte color amarillo anaranjado sobre un fondo blanco puro.

Resultados similares se obtienen con el compuesto de la fórmula 7.

20 El compuesto de la fórmula 13, el 3,3'-di-(cianacetil-amino)-4,4'-bis-(dimetilamino)-6,6'-dimetil-difenilmetano, se obtiene de la manera siguiente:

25 22 g de 3,3'-dinitro-4,4'-bis-(dimetilamino)-6,6'-dimetil-difenilmetano (patente de la República Federal Alemana nº 948.977) se disuelven en 200 ml de etanol y, con níquel Raney, se reducen catalíticamente a 55°C en un autoclave de 0,5 l de capacidad. Se elimina el níquel mediante filtración, y el disolvente se extrae mediante destilación en el vacío. La amina oleosa restante se mezcla con 13,1 g de éster metílico del ácido cianacético y 50 ml de dimetilacetamida, y se calienta durante 4 1/2 horas al baño de aceite

30



1963

1 a una temperatura exterior de 165^oC. El residuo de la reac-
ción se vierte en agua de hielo, con lo que el producto, por
lo pronto oleoso, se solidifica. Se extrae mediante succión
y se vuelve a precipitar desde ácido clorhídrico diluido y
5 lejía de sosa. Para una mayor purificación, el producto bru-
to se recristaliza desde metanol. Cristales blancos con un
punto de fusión de 182 - 184^o C. Rendimiento: 10 g.

Ejemplo 4^o

10 Sobre papel portador heliográfico blanco provisto de
una mano previa de ácido silícico coloidal y acetato de po-
livinilo, se aplica como en el ejemplo 1^o una solución que,
en lugar del compuesto de la fórmula 1 allí empleado, con-
tiene la cantidad equivalente del compuesto de la fórmula 9
y, como compuesto fotosensitivo, la sal doble de cloruro de
15 cinc del cloruro de 4-(dietilamino)-benzoldiazonio. A partir
del papel sensibilizado se obtienen, después de la exposi-
ción y del revelado con gas de amoníaco, copias con líneas
de color amarillo anaranjado sobre un fondo blanco puro.

20 Si en lugar del compuesto de la fórmula 9 se utiliza el
compuesto de la fórmula 10, entonces se obtienen copias con
aproximadamente las mismas propiedades y prácticamente el
mismo tono de color.

25 El compuesto de la fórmula 9, la 2-piperidino-4-metil-
cianacetilanilida, se obtiene mediante la reacción del cian-
acetilcloruro con 2-piperidino-4-metil-anilina.

30 El compuesto de la fórmula 10, el 1-cianacetilamino-2-
(N,N-difenilamino)-etano, se prepara mediante la reacción
del 1-amino-2-(N,N-difenilamino)-etano con éster cianacéti-
co, por el método de preparación indicado en el ejemplo 1^o.



GO. 1969

Ejemplo 5º

Un papel portador heliográfico provisto de una mano pre-
via de ácido silícico coloidal y acetato de polivinilo, se
recubre con una solución acuosa que contiene

0,6 % de ácido cítrico

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

y 2,0 % de la sal doble de cloruro de cinc del cloruro de
2,5-dibutoxi-4-morfolino-benzoldiazonio.

Los papeles secos se exponen debajo de una muestra transpa-
rente, y seguidamente se revelan con una solución a base de

4,0 g de tiourea

2,0 g de fosfato trisódico

2,0 g de borato sódico

4,0 g de citrato trisódico

0,2 g de sodio diisobutilnaftalinsulfónico

0,5 g de floroglucina y

0,2 g del compuesto de la fórmula 1, en

4,0 ml de propanol y

100 ml de agua,

originando el compuesto de la fórmula 1 un desplazamiento
del tono de color hacia un negro neutro.

Ejemplo 6º

Al igual que en el ejemplo 1º se recubre un papel por-
tador heliográfico con la solución allí indicada, pero que
contiene además adicionalmente 1 % de 2-hidroxi-3-nafto-(2'-

morfolino-etil)-amida, y tan sólo 2 % de cloruro de cinc.
Después de la exposición bajo un dibujo transparente y del
revelado de los calcos con gas de amoniaco, se obtienen co-
pias con líneas negras neutras resistentes al agua, sobre

un fondo blanco.,



1969

1

Ejemplo 7º

Un papel transparente de material natural en bruto se barniza con acetilcelulosa, y seguidamente se recubre con una solución de

5

3,0 g de ácido cítrico

1,0 g de ácido bórico

3,0 g de tiourea

0,4 g del compuesto de la fórmula 2

1,6 g de 2-hidroxi-3-nafto-(3'-morfolino-propil)amida y

10

3,6 g de 2,5-dietoxi-4-morfolino-benzoldiazonio-tetrafluoroborato en

50 ml de isopropanol y

50 ml de agua.

15

Después de la exposición del material bajo un original y de revelar los calcos con gas de amoníaco, se obtienen copias con líneas de vigoroso color negro azulado, que son bien apropiadas como originales intermedios, para seguir copiando.

Ejemplo 8º

20

Una hoja de acetato de celulosa se recubre con una solución aplicable a brocha, que contiene

5,0 g de ácido cítrico

3,0 g de tiourea

0,2 g de saponina

25

3,0 g del compuesto de la fórmula 2

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

6,0 g de 2,5-dietoxi-4-morfolino-benzoldiazonio-tetrafluoroborato en

70 ml de isopropanol y

30

30 ml de agua.



1969

1 Con el material heliográfico así obtenido se consi-
guen, después de expuesto debajo de una muestra y de revela-
do con gas de amoníaco, copias con líneas de negro intenso
sobre un fondo incoloro transparente, que protegen bien
5 frente a la luz ultravioleta.

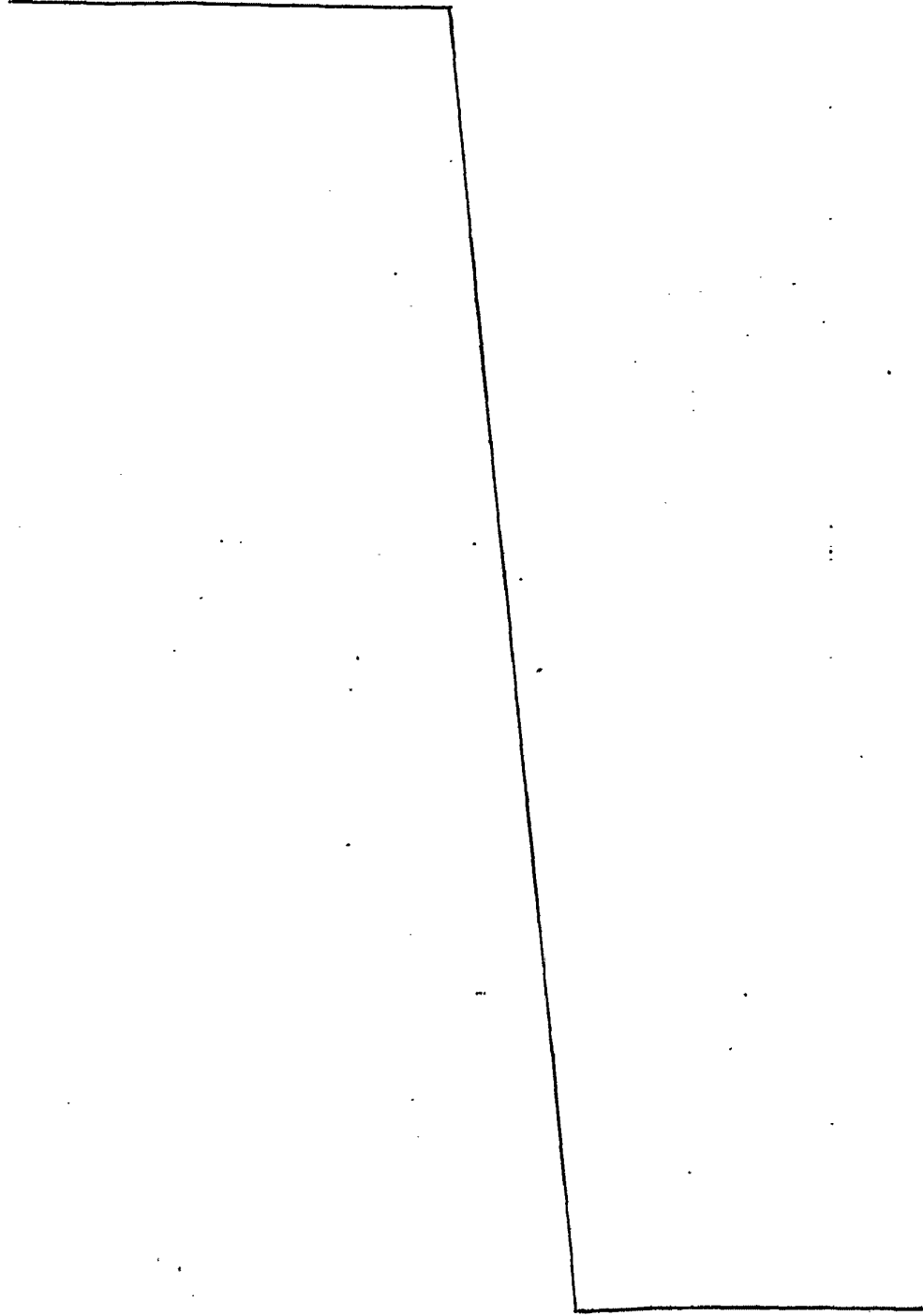
10

15

20

25

30





1

5

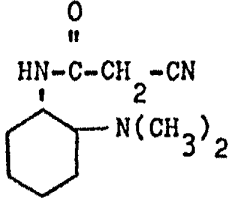
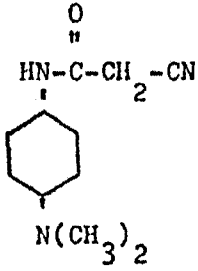
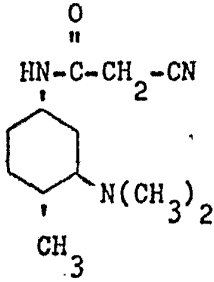
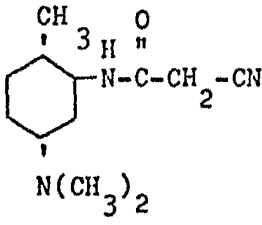
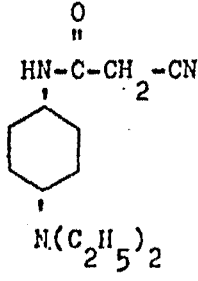
10

15

20

25

30

Fórmula No.	Compuesto	Punto de fusión y método de preparación.
1		105 - 107° según I
2		179 - 180° según I
3		128 - 130° según I
4		157 - 158° según I
5		95 - 96° según I

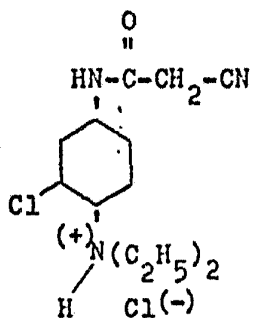


1

Fórmula No.	Compuesto	Punto de fusión y método de preparación
-------------	-----------	---

5

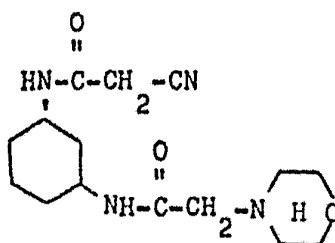
6



199 - 200° u.z.
según I + II

10

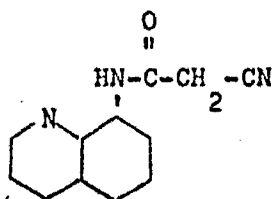
7



178 - 180°
según I

15

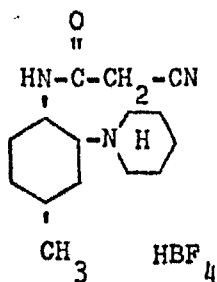
8



128 - 130°
según II

20

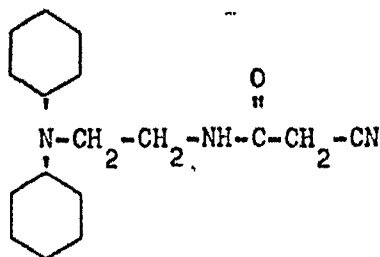
9



186 - 187°
según II

25

10



123 - 124°
según I

30



1969

1

5

10

15

20

25

30

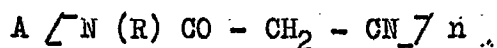
Fórmula No.	Compuesto	Punto de fusión y método de preparación
11	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CN} \\ \\ \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array} $	aceitoso según II
12	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array} $	aceitoso según I
13	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HN} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CN} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_9 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_9 - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \text{HN} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CN} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $	182 - 184° según I
14	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HN} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CN} \\ \\ \text{C}_{10}\text{H}_{17} \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	158 - 159° según II
15	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NHCO} - \text{CH}_2 - \text{CN} \end{array} $	158 - 159° según I



1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita de-
berá recaer sobre las siguientes

- REIVINDICACIONES -

5 1. Un procedimiento mejorado para la confección de co-
pias de diazotipia, en el que un material copiativo, que
contiene un compuesto de benzoldiazonio fotosensitivo, se
expone fotográficamente y se revela, transformándose el com-
puesto de benzoldiazonio no descompuesto por la luz, con
ayuda de un componente copulativo, en un azocolorante, ca-
10 racterizado porque como componente copulativo se emplea una
amida del ácido cianacético de la fórmula general



en la que

15 A representa un radical aromático; un radical aromáti-
co que está sustituido por un heterociclo que con-
tiene al menos un grupo amino o un nitrógeno; un ra-
dical heterocíclico que contiene nitrógeno, o un ra-
dical alifático que está sustituido por un hetero-
ciclo que contiene un nitrógeno o por un grupo ami-
20 no que contiene al menos un sustituyente aromático;
R, hidrógeno, un grupo alcohol con 1 a 3 átomos de C,
o un grupo aminoalcohol con 2 a 6 átomos de C, y
n es la cifra 1 ó 2,
conteniendo al menos uno de los radicales A y R un átomo de
25 nitrógeno básico.

30 2. Se reivindica por último como objeto que ha
de recaer la Patente de Invención que se solicita "UN
PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA CONFECCION DE COPIAS DE
DIAZOTIPIA"



160. 1969

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de diecisiete paginas mecanografiadas.

5

Madrid, 7 de Agosto 1.969

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30