

386326



SECCION TECNICA

CLASIFICACION I.P.C.

CLASE C07 B03 C07

SUBCLASE C C D

Nº 386.326

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

RESIDENCIA: Postfach 9165, 6202 WIESBADEN-BIEBRICH,

ALEMANIA OCCIDENTAL

ENUNCIADO: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL PROCEDIMIENTO

PARA LA FABRICACION DE UN MATERIAL

DE DIAZOTIPIA .

Prioridad: Patente alemana n.º P 19 62 del 12.12.69
391.7

IN.-

-1-

**POOR
QUALITY**

386326



C. 1970

1 El invento se refiere a nuevos compuestos de benzoldia-
zonio derivados de la p-fenilendiamina diazotada unilateral-
mente, así como a su utilización como compuestos fotosensi-
tivos en la diazotipia.

5 Los compuestos de benzoldiazonio que llevan en la po-
sición 4 con respecto al grupo diazonio un grupo amino ter-
ciario, son empleados ya desde hace bastante tiempo en la
diazotipia como sustancias fotosensitivas. Otros sustituyen-
tes en el anillo benzólico influyen en la fotosensibilidad,
10 la velocidad de copulación, la estabilidad térmica, la com-
patibilidad con estabilizadores o componentes copulativos,
y la solubilidad de los diazocompuestos.

15 Así, por ejemplo, es sabido que un grupo alcoxi en po-
sición meta con respecto al grupo diazonio aumenta fuerte-
mente la fotosensibilidad. Un grupo alcoxi adicional en po-
sición orto con respecto al grupo diazonio, si bien dismi-
nuye la fotosensibilidad, aumenta en cambio la estabilidad
de los compuestos.

20 Un átomo de halógeno en posición orto con respecto al
grupo diazonio y en posición para con relación al grupo al-
coxi reduce menos la fotosensibilidad, pero en cambio actúa
también de modo menos estabilizante sobre el diazocompuesto
que un grupo alcoxi.

25 Además de estos grupos de compuestos, conocidos ya des-
de hace bastante tiempo, se han descrito recientemente com-
puestos que en posición orto con respecto al grupo diazonio
llevan un grupo amino secundario acilado, en posición meta
un grupo éter o un átomo de halógeno y, en posición para,
un grupo tioéter, fenilo, acilamino, triacínilo o sulfonami-
do (DAS nº 1.256.065 y 1.251.656, patente belga nº 742.878

30

386326



1970

1 y patente británica nº 1.064.129). Estos compuestos son bastante estables, pero en cambio presentan una fotosensibilidad demasiado escasa.

5 Una mejor fotosensibilidad la poseen los compuestos descritos en la patente adicional francesa nº 93.482. Estos compuestos llevan en posición orto con respecto al grupo diazonio un grupo acilamino, en posición para un grupo amino terciario, y un grupo ariléter en posición meta con relación al grupo diazonio y en posición para con respecto al grupo acilamino.

10 Lo mismo ocurre con los compuestos de la patente británica nº 1.082.889, que llevan un grupo éter y el grupo acilamino en posición orto uno respecto al otro.

15 Compuestos con alta fotosensibilidad son muy solicitados, puesto que con ellos se puede elevar la velocidad de calco. Además se pretende hoy en día sustituir las lámparas de mercurio en la parte de exposición de máquinas de copiar por tubos fluorescentes o lámparas especiales que, no obstante, son por lo general menos luminosos. En este caso es especialmente favorable compuestos altamente fotosensitivos.

20 La misión del invento ha consistido en encontrar nuevos compuestos de benzodiazonio que a la par de poseer una estabilidad igual de buena y una actividad fuerte de copulación, sean aún más fotosensitivos que los conocidos hasta ahora.

25 El objeto del invento son compuestos de benzoldiazonio derivados de la p-fenilendiamina diazotada unilateralmente, que están caracterizados por la fórmula general I (página 30 19), en la que significan:

- 4 -
386326



1970

1

R_1 y R_2 , radicales alcoholo, aciloxialcoholo o aralcoholo, o bien, junto con el átomo de nitrógeno, un radical heterocíclico;

8

R_3 , un radical alcoholo o alcoxialcoholo;

R_4 , un radical aralcoholo, cicloalcoholo o alcoholo, eventualmente sustituido este último;

R_5 , un radical alcoholo, arilo, aralcoholo o cicloalcoholo,

10

X, el anión del diazocompuesto, y

n, 0 ó 1.

15

Los diazocompuestos conforme al invento se caracterizan, frente a los compuestos conocidos, por una mayor fotosensibilidad, a la vez que por una alta actividad copulativa y buena estabilidad térmica.

20

En la comparación de los compuestos conforme al invento con los compuestos isómeros de la patente británica n° 1.082.889 y los compuestos de la patente francesa n° 93.482, muestran sorprendentemente los nuevos compuestos un aumento notable de fotosensibilidad, al mismo tiempo que son igual de buenas las restantes propiedades.

25

Preferentemente se utilizan los compuestos conforme al invento en material de diazotipia de un sólo componente. Este material puede ser revelado con soluciones de revelador alcalinas, o también en solución "tampón" débilmente ácida. En combinación con azocomponentes de copulación lenta, pueden los compuestos conforme al invento ser utilizados también en materiales de diazotipia de dos componentes, que se revelen con vapor de amoníaco o mediante calentamiento.

30

En los compuestos conforme al invento pueden R_1 y R_2

386326



1970

1 ser cada uno de ellos un radical alcoholo, aralcoholo o
aciloxialcoholo, empleándose preferentemente radicales al-
coholo con 1 a 4, y radicales aralcoholo con 7 a 10 átomos
de carbono. Si R_1 y R_2 forman junto con el átomos de nitró-
5 geno un anillo heterocíclico, entonces puede ser éste, por
ejemplo, pirrolidina, piperidina, piperacina, N-alcoholpi-
peracina, tiomorfolina, morfolina o hexametenimina y, a
su vez, estar sustituido. La forma de actuar estos radica-
les en la diazotipia, es en sí conocida.

10 El radical R_3 es un radical alcoholo, que puede estar
sustituido. También aquí es en sí conocida la influencia de
la longitud del radical alcoholo. Por lo general tiene R_3
1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de radicales alcoholos R_3
sustituidos, se han descrito en las patentes alemanas n^{os}
15 1.226.879, 1.249.682, 1.249.683, 1.289.425 y 1.289.736. Co-
mo sustituyentes se prefieren grupos alcoxi.

20 El radical acilo $CO-O_n-R_5$ está derivado, bien sea de
un semiéster del ácido carbónico ($n = 1$), produciéndose con
un átomo de aminonitrógeno un agrupamiento uretano, o bien
de un ácido carboxílico alifático o aromático ($n = 0$). Los
compuestos con el agrupamiento uretano son generalmente al-
go más estables.

25 R_4 y R_5 pueden ser radicales alcoholo, cicloalcoholo o
aralcoholo. Preferentemente se emplean grupos alcoholo con
1 a 4, grupos aralcoholo con 7 a 10, y grupos cicloalcoholo
con 5 a 7 átomos de carbono. R_5 puede ser también un radi-
cal arilo, preferentemente un radical fenilo. Los radicales
 R_4 y R_5 pueden estar también sustituidos, preferentemente
30 con grupos alcoxi, átomos de halógeno o grupos amino susti-
tuidos.



1 Los materiales de diazotipia de un sólo componente, en especial los previstos para un revelado por vía semi-húmeda, pueden elaborarse preferentemente con compuestos en los que R_1NR_2 representa un radical morfolino, acilpiperacino o
5 N-alcohol-N-bencilamino, y R_4 y/o R_5 grupos aralcoholo y/o cicloalcoholo, pudiendo R_5 ser también un grupo arilo. Los radicales con seis y más átomos actúan interesadamente, en cualquiera de las posiciones de R_1 , R_2 , R_4 ó R_5 , de manera aceleradora de la velocidad de copulación, siendo extraño
10 que estos efectos se sumen. En cambio disminuye la solubilidad de los diazocompuestos al introducirse radicales grandes.

15 Para materiales de dos componentes, en cambio, son especialmente apropiados los compuestos en los que los radicales citados más arriba representan radicales alcoholo, con preferencia grupos metilo, o en los que el grupo R_1NR_2 es un radical pirrolidino.

20 X es uno de los aniones usuales en la diazotipia, que forman sales de diazonio estables. La sal de diazonio puede estar presente, por ejemplo, como cloruro, sulfato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, o bien como sal doble con cloruro de cinc, tetracloruro de cinc, cloruro de cadmio y similares.

25 Ejemplos para compuestos de benzoldiazonio conforme al invento son:

1) Cloruro de 2-(N-metil-N-acetil-amino)-4-dimetilamino-5-metoxi-benzoldiazonio - cloruro de cinc

Fp 126° C

30 2) Cloruro de 2-(N-metil-N-etoxicarbonil-amino)-4-dimetilamino-5-metoxi-benzoldiazonio - cloruro de cinc

Fp 66° C

386326



- 1
- 3) Cloruro de 2-(N-ciclohexil-N-acetil-amino)-4-dimetilamino-5-metoxi-benzoldiazonio - cloruro de cinc
Fp 139° C
- 5
- 4) Cloruro de 2-(N-ciclohexil-N-etoxicarbonil-amino)-4-dimetilamino-5-metoxi-benzoldiazonio - cloruro de cinc
Fp 141° C
- 10
- 5) Tetrafluoroborato de 2-(N-bencil-N-etoxicarbonil-amino)-4-dimetilamino-5-metoxi-benzoldiazonio
Fp 74° C
- 15
- 6) Tetrafluoroborato de 2-(N-bencil-N-etoxicarbonil-amino)-4-dietilamino-5-metoxi-benzoldiazonio
Aceite
- 7) Cloruro de 2-(N-metil-N-acetil-amino)-4-N-bencil-N-(β-acetoxietil)-amino-5-(β-metoxi-etoxi)-benzoldiazonio - tetracloruro de estaño.
Aceite
- 20
- 8) Cloruro de 2-(N-metil-N-acetil-amino)-4-pirrolidino-5-metoxi-benzoldiazonio - tetracloruro de estaño
Fp 138° C
- 9) Sulfato hidrogenado de 2-(N-metil-N-etoxicarbonil-amino)-4-pirrolidino-5-metoxi-benzoldiazonio
Fp 135° C
- 25
- 10) Cloruro de 2-(N-metil-N-benzoil-amino)-4-pirrolidino-5-metoxi-benzoldiazonio - cloruro de cinc
Fp 176° C
- 30
- 11) Cloruro de 2-(N-metil-N-acetil-amino)-4-piperidino-5 metoxi-benzoldiazonio - tetracloruro de estaño
Fp 144° C

386326



- 1
- 12) Cloruro de 2-(N-metil-N-acetil-amino)-4-morfolino-5-metoxi-benzoldiazonio - cloruro de cinc
Fp 147° C
- 5
- 13) Sulfato hidrogenado de 2-(N-metil-N-etoxicarbonil-amino)-4-morfolino-5-metoxi-benzoldiazonio
Fp 152° C
- 14) Sulfato hidrogenado de 2-(N-metil-N-benzoil-amino)-4-morfolino-5-metoxi-benzoldiazonio
Fp 124° C
- 10
- 15) Sulfato hidrogenado de 2-(N-metil-N-feniloxicarbonil-amino)-4-morfolino-5-metoxi-benzoldiazonio
Fp 117° C
- 16) Sulfato hidrogenado de 2-(N-metil-N-benciloxicarbonil-amino)-4-morfolino-5-metoxi-benzoldiazonio
Aceite
- 15
- 17) Sulfato hidrogenado de 2-(N-metil-N-acetil-amino)-4-morfolino-5-n-butoxi-benzoldiazonio
Fp 119° C
- 20
- 18) Tetrafluoroborato de 2-(N-(β-metoxi-etil)-N-etoxicarbonil-amino)-4-morfolino-5-metoxi-benzoldiazonio
Fp 112° C
- 19) Cloruro de 2-(N-(β-dietilanino-etil)-N-acetil-amino)-4-morfolino-5-etoxi-benzoldiazonio - cloruro de cinc
Fp 107° C
- 25
- 20) Tetrafluoroborato de 2-(N-ciclohexil-N-acetil-amino)-4-morfolino-5-metoxi-benzoldiazonio
Fp 124° C
- 30
- 21) Tetrafluoroborato de 2-(N-ciclohexil-N-etoxicarbonil-amino)-4-morfolino-5-metoxi-benzoldiazonio
Fp 145° C

386326



1
5
10
15
20
25
30

- 22) Tetrafluoroborato de 2-(N-bencil-N-isopropoxicarbonil-amino)-4-morfolino-5-metoxi-benzoldiazonio
Fp 121° C
- 23) Tetrafluoroborato de 2-(N-bencil-N-etoxicarbonil-amino)-4-morfolino-5-metoxi-benzodiazonio
Fp 156° C
- 24) Cloruro de 2-(N-bencil-N-feniloxicarbonil-amino)-4-morfolino-5-metoxi-benzoldiazonio - cloruro de cinc
Fp 143° C
- 25) Tetrafluoroborato de 2-N-(β-fenil-etil)-N-etoxicarbonil-amino-4-morfolino-5-metoxi-benzoldiazonio
Fp 157° C
- 26) Tetrafluoroborato de 2-(N-metil-N-etoxicarbonil-amino)-4-(3',5'-dimetil-morfolino)-5-metoxi-benzoldiazonio
Fp 126° C
- 27) Tetrafluoroborato de 2(N-bencil-N-ciclohexiloxicarbonil-amino)-4-morfolino-5-metoxi-benzoldiazonio
Fp 120° C
- 28) Tetrafluoroborato de 2-(N-bencil-N-cloroacetil-amino)-4-morfolino-5-metoxi-benzoldiazonio
Fp 139° C
- 29) Sulfato hidrogenado de 2-(N-metil-N-acetil-amino)-4-(N-acetil-piperacino)-5-metoxi-benzoldiazonio
Fp ~ 10° C
- 30) Cloruro de 2-(N-metil-N-acetil-amino)-4-(N-p-tolil-sulfonilpiperacino)-5-metoxi-benzoldiazonio- cloruro de cinc
Fp 224° C



1970

386326

1

31) Cloruro de 2-(N-metil-N-etoxicarbonil-amino)-4-(N-p-tolilsulfonilpiperacino)-5-metoxi-benzoldiazonio - cloruro de cinc

Fp 201° C

5

32) Cloruro de 2-(N-metil-N-acetil-amino)-4-(N-p-clorofenilsulfonilpiperacino)-5-metoxi-benzoldiazonio - cloruro de cinc

Fp 221° C

10

33) Cloruro de 2-(N-metil-N-etoxicarbonil-amino)-4-(N-p-clorofenilsulfonilpiperacino)-5-metoxi-benzoldiazonio - cloruro de cinc

Fp 202° C.

15

Los puntos de fusión se refieren a los correspondientes nitrocompuestos, que todavía tienen que ser reducidos y diazotados.

20

Para la preparación de los diazocompuestos conforme al invento se hace reaccionar 4-cloro-5-nitro-2-amino-anisol con una amina primaria, para obtener 4-alcoholamino-5-nitro-2-amino-anisol. A través de una reacción Sandmeyer se obtiene 4-alcoholamino-5-nitro-2-cloro-anisol. La reacción siguiente con una amina secundaria proporciona 4-alcoholamino-5-nitro-2-dialcoholamino-anisol, que después se acila con un éster del ácido clorofórmico o con un cloruro carboxílico. Los puntos de fusión de estos compuestos han sido indicados más arriba, en los ejemplos. El grupo nitro se reduce para obtener el grupo amino, y seguidamente se diazota, separándose los diazocompuestos deseados en forma de sales o de sales complejas.

25

30

El portador del material de diazotipia confeccionado con los compuestos conforme al invento puede ser opaco, tal

386326



1970

1 como papel, tela, papeles recubiertos y materiales metálicos, o translúcido como papeles de calco recubiertos o sin recubrir, o también transparente como, por ejemplo, hojas de acetato de celulosa, de poliéster o de policarbonatos. Si la
5 superficie del portador es hidrófoba, tal como en hojas de material sintético, se incorpora el diazocompuesto preferentemente a una capa de película hidrófila aplicada sobre la superficie del portador, junto con las adiciones usuales.

10 Un material excelente de diazotipia se obtiene empleando un portador transparente, por ejemplo, papel transparente natural, papel transparentizado, tela de calco u hoja de poliéster, que lleve en su superficie una capa de película hidrófila obtenida mediante una hidrólisis superficial de una capa de barniz a base de éster de celulosa o de polivinilo.

15 Cuando el portador es transparente, o bien al menos translúcido, es apropiado el material de diazotipia confeccionado con él también muy bien para la confección de originales intermedios.

20 La capa fotosensitiva del material de diazotipia puede contener además del diazocompuesto conforme al invento y, eventualmente, de un componente copulativo, también las adiciones usuales, por ejemplo, ácidos como el cítrico, el tartárico, el bórico, o el sulfosalicílico, estabilizadores como el ácido naftalin-1,3,6-trisulfónico y sus sales hidrosolubles, antioxidantes como la tiourea, sales metálicas como el sulfato de aluminio, aglutinantes como la gelatina, la goma arábiga y resinas sintéticas, así como dispersiones de ácido silícico.

30 Los ejemplos siguientes servirán para ilustrar el invento, sin limitarlo en su alcance.

386326



Ejemplo 1

Un papel soporte heliográfico blanco se provee de una capa previa de fécula de arroz y acetato de polivinilo, y después se recubre con una solución de

- 0,3 g de goma arábica
- 0,5 g de ácido cítrico
- 4,0 g de sodio naft-alín-1,3,6-trisulfónico
- 0,02 g de saponina y
- 1,75 g de cloruro de 2-(N-ciclohexil-N-acetil-amino)-4-dimetil-amino-5-metoxi benzoldiazonio - cloruro de cinc (nº 3), en
- 100 ml de agua,

y se seca. El material así obtenido se designa con A.

Del mismo modo se prepara un material B, que únicamente se diferencia del A por el hecho de que en lugar del diazocompuesto más arriba citado, contiene en la solución sensibilizadora 1,6 g del conocido isómero tetrafluoroborato de 2-(N-ciclohexil-N-acetil-amino)-3-metoxi-4-dimetil-amino-benzoldiazonio, citado en la patente británica nº 1.082.889.

Mediante exposición debajo de una muestra y revelado con 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 ml de agua,

que tiene un valor pH de 9,5, se obtienen con los dos mate-

- 13 -
386326



1 riales A y B copias en líneas de color pardo rojizo, ricas
en contrastes. La remisión de muestras no expuestas, reve-
ladas con el revelador de más arriba, de los papeles A y B
("tonalidad plena"), remisión que se mide con el electrofo-
5 tómetro Elko II de la casa Karl Zeiss empleando el filtro Y
asiende a 11,0 y 12,5 % respectivamente (con relación a
MgO = 100 %). La densidad de color de los dos materiales es
por consiguiente casi la misma: 0,95 en A, y 0,90 en B.

10 El papel A es no obstante considerablemente más foto-
sensible que el papel B. Para ponerlo de manifiesto se ex-
puso el papel A bajo una hoja de dispersión en una máquina
de calco heliográfico equipada con una lámpara de mercurio
de alta presión de 750 vatios, a una velocidad de paso de
4,0 m/minuto, y a continuación se reveló con el revelador
15 de más arriba. La parte del diazocompuesto no expuesta a la
luz copula con ello formando un "velo" o "fondo" de coloran-
te, que tiene una densidad de 0,17.

20 Después se expusieron papeles B, en condiciones por lo
demás iguales, con diversas velocidades de paso, determinán-
dose la velocidad que proporciona la misma densidad del ve-
lo que en el papel A la velocidad 4,0 m/minuto. Esta velo-
cidad fué la de 3,2 m/minuto. Los tiempos de exposición de
A y B están por consiguiente en la relación de 1 : 1,25, es
decir, que el papel B es 24 % menos fotosensible que el pa-
25 pel A.

30 Otro ensayo de exposición se llevó a cabo en una máqui-
na de calco heliográfico equipada con 6 lámparas fluores-
centes (Philips TLA 65 - 80 W), empleando como muestra un
calco a lápiz. Las velocidades de paso precisas para conse-
guir la misma densidad en el fondo, fueron a este particu-

386326



1976

1 lar de 1,5 m/minuto para A, y de 1,23 m/minuto para B, lo que corresponde a una relación de los tiempos de exposición entre A y B de 1 : 1,22.

5 Finalmente se pueden exponer sendas tiras de A y B directamente una junto a la otra debajo de una cuña escalonada Arcasol. Se comprobó con ello que en A se hallaba siempre aproximadamente un escalón más empaldecido que en B. Esto corresponde asimismo a una diferencia en la fotosensibilidad de aproximadamente 25 %, ya que una capa de Arcasol absorbe 24 % de la luz irradiada.

10 Resultados similarmente buenos se obtienen empleando los compuestos n^{os} 4, 17, 18, 19 y 20.

15 Para la síntesis del diazocompuesto conforme al invento se hizo reaccionar 4-cloro-5-nitro-2-dimetilamino-anisol con ciclohexilamina en sulfóxido de dimetilo. Después de agregar agua, cristalizó el 4-ciclohexilamino-5-nitro-2-dimetilamino-anisol (Fp 111^o) que, en anhídrido de acético y empleando cantidades catalíticas de cloruro de cinc anhidro fué acetilado. el 4-(N-ciclohexil-N-acetil-amino)-5-nitro-20 2-dimetilamino-anisol (Fp 139^o) fué reducido catalíticamente, y la amina fué diazotada. Al agregarse cloruro de cinc, precipitó el diazo-compuesto (n^o 3) en forma de sal doble.

Ejemplo 2

25 Un papel soporte heliográfico blanco provisto de una mano previa de fécula de arroz y acetato de polivinilo, se recubre con una solución de

0,3 g de goma arábica

0,5 g de ácido cítrico

0,02 g de saponina , y

30 1,8 g de cloruro de 2-(N-ciclohexil-N-etoxicarbo-



386326

1 nil-amino)-4-dimetilamino-5-metoxi-benzol-
diazonio - cloruro de cinc (nº 4), en

100 ml de agua,

y se seca (papel C).

5 Del mismo modo se elabora un papel D que, en lugar del compuesto más arriba citado, contiene el sulfato de 2-(N-ciclohexil-N-etoxicarbonil-amino)-4- dimetilamino-5-(4'-clorofenoxi)-benzoldiazonio conocido por la patente francesa nº 93.482 (2,15 g en la solución de recubrimiento citada más arriba).

10 Para el revelado se emplea el revelador del ejemplo 1, con lo que se forman colorantes pardos rojizos ricos en contrastes. Las densidades de color en la tonalidad plena ascienden a 1,01 en C, y a 1,00 en D.

15 Ahora bien, el papel C es considerablemente más fotosensitivo que el papel D. Si se expone C con una lámpara de mercurio de alta presión de 500 W a una distancia de 50 cm y durante 19 segundos, y después se revela, entonces el "fondo" todavía existente tiene una densidad de 0,203. Para conseguir en D el mismo grado de exposición, hay que exponer durante 25 segundos en estas condiciones. Después del revelado es la densidad del fondo de 0,206. Esto corresponde a una relación entre los tiempos de exposición de C y D de 1:1,32, o sea que C es al menos 30 % más fotosensitivo que D.

25 En la exposición en un Océ 105, un aparato de calco heliográfico para oficinas equipado con 7 tubos fluorescentes del tipo Philips TLAD 15 W/05, ascienden las correspondientes velocidades de paso a 1,45 m/minuto para C, y a 1,10 m/minuto para D. Las densidades del fondo obtenidas con ellos son de 0,233 para C, y de 0,236 para D. La conversión en

30

386326



1 tiempos de exposición da una relación entre C y D de 1:1,32.

Ejemplo 3

5 Un papel transparente natural se barniza con barniz de acetilcelulosa, y una capa superficial delgada se desacetila mediante tratamiento con potasa cáustica metanólica.

La capa hidrófila superficial se sensibiliza mediante la aplicación de una solución de

0,5 g de ácido cítrico

0,1 g de saponina, y

10 4,4 g de cloruro de 2-(N-metil-N-acetil-amino)-4-(N-p-tolilsulfonil-piperacino)-5-metoxi-benzoldiazonio - cloruro de cinc (nº 30), en

80 ml de agua y

20 ml de isopropanol.

15 Después de secarse, se expone fotográficamente y se revela con una solución de

0,33 g de floroglucina

9,6 g de citrato trisódico

2,4 g de benzoato sódico

20 0,2 g de adipato sódico

5,7 g de cloruro sódico

0,2 g de sal sódica de un ácido dialcoholnaftalín-sulfónico como humectante, en

100 ml de agua,

25 que tiene un valor pH de aproximadamente 6. Se obtienen copias con líneas de color perdo violeta, que son bien apropiadas para seguir copiando.

Resultados similarmente buenos se obtienen con los compuestos 15 y 23.

30 Para la síntesis de la sal de diazonio se hizo reaccio-



1 nar 4-cloro-5-nitro-2-amino-anisol en metanol con metilami-
na. El 4-metil-amino-5-nitro-2-amino-anisol (Fp 174°) se
transformó seguidamente, mediante una reacción Sandmeyer, en
4-metilamino-5-nitro-2-cloro-anisol (Fp 152°), que después
5 fué hecho reaccionar con piperacina. El 4-metilamino-5-ni-
tro-2-piperacino-anisol (Fp 210 a 212°) se tósilizó por lo
pronto, y a continuación se acetiló con acetoanhidrido/clo-
ruro de acetilo. El 4-(N-metil-N-acetil-amino)-5-nitro-2-
(N-p-tolilsulfonil-piperacino)-anisol (Fp 224°) se redujo
10 a continuación por vía catalítica, y la amina (Fp 203°) fué
diazotada. El diazocompuesto deseado (n° 30) cristalizó en
forma de sal doble con cloruro de cinc.

Ejemplo 4

15 Um papel soporte heliográfico blanco se recubre con una
mano previa de caseína y ácido silícico de partícula fina,
y seguidamente con una solución de

0,5 g de ácido tartárico

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

20 1,9 g de tetrafluoroborato de 2-(N-bencil-N-eto-
xicarbonil-amino)-4-morfolino-5-metoxi-ben-
zoldiazonio (n° 23), en

100 ml de agua,

25 y se secó. Se expone debajo de un dibujo de tinta china, y
se revela con la solución indicada en el ejemplo 3. Se ob-
tienen copias en líneas negras azuladas sobre fondo blanco.

30 Resultados similarmente buenos se obtienen con los com-
puestos n° 21, 24 y 25. Los compuestos pueden obtenerse de
manera análoga a la síntesis del compuesto n° 30 en el ejem-
plo 3.



386326

1. Ejemplo 5

Um papel transparente natural se barniza con acetilcelulosa, y en la cara barnizada se recubre con una solución de

5

2,5 g de ácido cítrico

1,5 g de ácido bórico

3,0 g de tiourea

2,2 g de 2,5-dimetil-4-morfolinometil-fenol y

10

3,6 g de cloruro de 2-(N-metil-N-etoxicarbonil-amino)-4-dimetilamino-5-metoxi-benzoldiazono - cloruro de cinc (nº 2), en

70 ml de isopropanol

25 ml de agua y

5 ml de ácido fórmico,

15

y se seca.

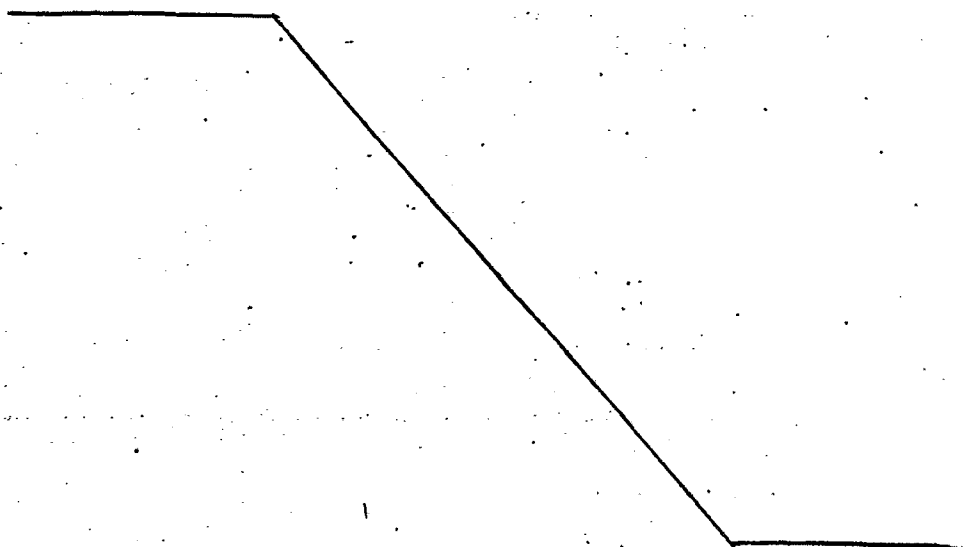
Mediante exposición fotográfica y revelado con vapores de amoniaco se obtiene una copia con líneas amarillas, que es bien apropiada como original intermedio para confeccionar más calcos.

20

R

25

30



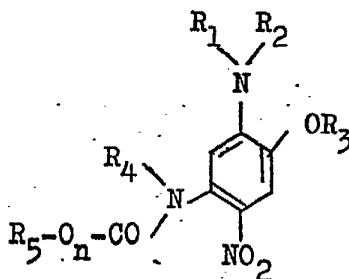


386326

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

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la obtención de compuestos de
diazonio para materiales de diazotipia, caracterizado por-
que se reducen nitrobenzolcompuestos de la fórmula I



representando en ella

15 R₁ y R₂, radicales alcoholo, aciloxialcoholo o aralcoholo,
o bien, junto con el átomo de nitrógeno
un radical heterocíclico;

R₃, un radical alcoholo o alcoxialcoholo;

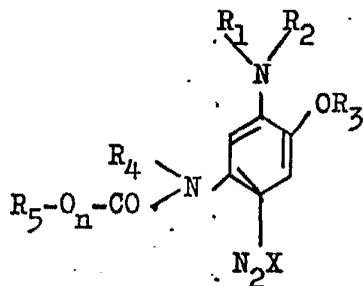
R₄, un radical aralcoholo, cicloalcoholo o alcoholo,
eventualmente sustituido este último;

20 R₅, un radical alcoholo, arilo, aralcoholo o cicloalcoholo;

n, 0 ó 1,

25 y a continuación se diazota el derivado de anilina obtenido
por la reducción y se separa en forma de sal o sal compleja,
obteniéndose el compuesto de benzoldiazonio de la fórmula -

II



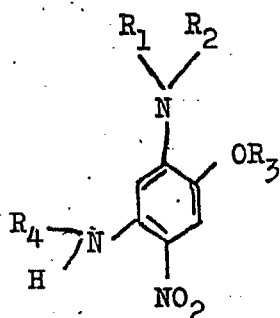
30

- 20 -
386326



1 en la que los sustituyentes tienen el significado más arriba
5 ba indicado y X representa el anión del compuesto de benzol
diazonio.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado
5 porque el nitrobenzolcompuesto de la fórmula I se obtiene a partir del compuesto de la fórmula III



15 mediante acilación con un éster del ácido clorofórmico o con un cloruro carboxílico.

3. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE DIAZONIO -
20 PARA MATERIALES DE DIAZOTIPIA.

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

Madrid, 10 de Diciembre de 1.970

BERNARDO UNGRIA
P.P.

25

30