



27 ABR.

401477

P - 50.587  
LG/GvdB/JJV-152

Memoria descriptiva

F.C. 21-7-75

Int. Cl.: C07C, C07D

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de OCE-VAN DER GRINTEN N.V.

entidad holandesa

con domicilio en St. Urbanusweg 102, Venlo, Holanda.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COMPUESTO DE DIAZONIO FOTOSENSIBLE" (Clase Internacional C07c, C07a)

2 10 1972

# 401477

La presente invención se refiere a una nueva clase de compuestos de diazonio, y a material fotosensible que los contiene.

Según la presente invención se proporcionan compuestos de diazonio que son los derivados de diazonio de aminas de fórmula general I:



donde R<sub>1</sub> es un grupo alcoholo, alcoholo ramificado, alcoholo o arilo, sustituidos o sin sustituir, Y representa un átomo de fluor, cloro o bromo, y



20 representa un grupo amino terciario en el que R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son grupos sustituyentes independientes, o bien, considerados conjuntamente con el átomo de nitrógeno indicado, constituyen un anillo heterocíclico saturado. En la descripción siguiente, el sustituyente Y es denominado frecuentemente "átomo de halógeno", para mayor brevedad. En la química

21.4.72

401477



aplicada, los compuestos de diazonio ocupan un lugar importante. Se usan, por ejemplo, como sustancias sensibles a la luz en las técnicas de reproducción, y como compuestos intermedios en muchas síntesis químicas.

5 Los compuestos de diazonio de las aminas de fórmula I tienen valiosas propiedades, según se expone más adelante en esta memoria. Los compuestos conocidos más relacionados con ellos son los compuestos de 4-terc-amino-3-halobencenodiazonio que se usan en el procedimiento de diazotipia para la sensibilización de soportes transparentes y opacos.

10 Son ejemplos de tales compuestos la 4-diazo-2-cloro-N,N-dietilanilina (véase la memoria descriptiva de la patente británica 726.755), 4-diazo-2-cloro-N-metil-N-ciclohexilanilina (véase la memoria descriptiva de la patente británica 957.838), N-(4-diazo-2-clorofenil)-morfolina (véase la memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. 2.541.488), 4-diazo-2-fluoro-N,N-dietilanilina (véase la memoria descriptiva de la patente francesa 1.398.576).

20 Además, la 4-diazo-3-etiltio-N,N-dietilanilina ha sido mencionada en la bibliografía (véase el Informe Final Fiat 813, pág. 352) para la sensibilización de material de diazotipia. Sin embargo, este compuesto no es apropiado para el uso, ya que da productos de fotodescomposición que originan manchas.

25

401477

27

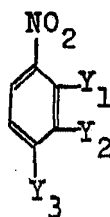


Los compuestos de diazonio según la invención son en muchos sentidos completamente comparables con los compuestos conocidos de 4-terc-amino-3-halobencenodiazonio. Sin embargo, la invención hace posible superar las desventajas de este grupo conocido y frecuentemente usado de compuestos de diazonio, es decir, la desventaja de que forman con fenoles polivalentes aromáticos colorantes azoicos de color claro, de solidez al agua relativamente baja.

Los compuestos de diazonio según la invención en los que  $R_1$  es un grupo alcohilo con 5 átomos de carbono como máximo son, además, más sensibles a la luz, mientras que aquellos en los que  $R_1$  es un grupo arilo muestran mayor actividad de copulación que los compuestos conocidos.

Los compuestos de diazonio según la invención pueden ser producidos diazotando la amina de fórmula I. Se han descrito diversos métodos de diazotación, entre otros en la Enciclopedia Ullmann de Química Técnica, 3ª edición, tomo 5, págs. 791 a 794 (1954).

El compuesto amino de fórmula I puede ser producido a partir de un 2,3,4-trihalónitrobenceno de fórmula II:



25

401477

27



donde  $Y_1$ ,  $Y_2$  e  $Y_3$  representan un átomo de halógeno. Se ha-  
ce reaccionar el 2,3,4-trihalo-1-nitrobenceno con amoníaco,  
con lo que el átomo de halógeno en posición orto respecto  
al grupo nitro es reemplazado por un grupo amino primario.  
5 El producto así formado es convertido con una amina terciaria  
en 4-terc-amino-3-halo-2-amino-1-nitrobenceno. El gru-  
po amino primario de este compuesto es diazotado, y el gru-  
po diazonio es reemplazado, mediante reacción de Sandmeyer,  
por un átomo de halógeno. Este átomo de halógeno, a su vez,  
10 es reemplazado por un grupo alcohilitio; alcohilitio ramifi-  
cado, aralcohilitio o arilitio. El grupo nitro del 4-terc-  
-amino-3-halo-2-(alcohol, alcoholo ramificado, aralcohol o  
aril)tio-1-nitrobenceno así producido es reducido, y se dia-  
zota el grupo amino así formado.

15 Para la producción de los compuestos de fórmula  
I de la anterior manera se puede partir de 2,3,4-tricloro-  
-1-nitrobenceno [que puede ser preparado por el método des-  
crito en Rec.trav.chim. 40, 67-69 (1921)], 2,3,4-tribromo-  
-1-nitrobenceno [que puede ser preparado por el método des-  
20 crito en Atti Accad. Naz. Lincei, Rend. 57 15, II, 583],  
ó 2,3,4-trifluoro-1-nitrobenceno [que puede ser preparado  
por el método descrito en J.Am.Chem.Soc. 81, 94-99 (1959)].

Si se desea, los compuestos de fórmula II pueden  
ser obtenidos partiendo de 2,3-difluoro-1-nitrobenceno [que  
25 se puede preparar por el método descrito en J.Am.Chem.Soc.

401477

27



81, 94-99 (1959)7, 2,3-dicloro-1-nitrobenceno [que se pue-  
de preparar por el método descrito en Rec.Trav.Chim. 39,  
446-447 (1920)7, ó 2,3-dibromo-1-nitrobenceno [que se pue-  
de preparar por el método descrito en Rec.Trav.Chim. 25,  
5 202 (1906)7, como sigue: el grupo nitro del 2,3-dihalo-1-  
-nitrobenceno es reducido, y el grupo amino así formado es  
tosilado; el compuesto así obtenido es nitrado, el grupo  
tosilamino es saponificado, y el grupo amino es diazotado;  
10 según la reacción de Sandmeyer; de esta manera se obtiene  
un 4-halo-2,3-di(fluoro, cloro o bromo)-1-nitrobenceno. De  
manera análoga se puede producir un compuesto trihalogena-  
do que sea adecuado como material de partida, a partir de  
una 2,3-dihaloanilina o nitrobenceno, donde el átomo de ha-  
15 lógeno deseado como sustituyente Y está presente en posi-  
ción orto respecto al grupo amino o grupo nitro (véase fórm-  
mula I) y otro átomo de halógeno en posición meta.

Los compuestos de fórmula I en los que el grupo  
amino terciario es un grupo dimetilamino pueden ser produ-  
20 cidos ventajosamente por un método general distinto del an-  
tes mencionado.

Una 2,3-dihaloanilina en la que el átomo de haló-  
geno deseado como sustituyente Y esté presente al menos en  
posición orto respecto al grupo amino (véase fórmula I) es  
25 tosilada, nitrada, metilada y luego saponificada, producién

401477



do 4-metilamino-3-(fluoro, cloro o bromo)-2-halo-1-nitrobenzeno. Este producto es metilado, y se le hace reaccionar con un mercaptano. El compuesto nitro resultante es reducido, y el compuesto amino es finalmente diazotado.

5            Todas las reacciones químicas a aplicar en la producción de los compuestos amino de fórmula I, así como las condiciones bajo las que esas reacciones transcurren satisfactoriamente, son conocidas por sí mismas.

10           El mercaptano con el que se introduce el sustituyente tio en posición orto puede ser alifático, arilalifático o aromático. Se conocen muchos de tales mercaptanos. Su radical alcohilo es recto o ramificado, y puede estar o no estar sustituido; el radical arilo es preferiblemente un radical fenilo o naftilo, que puede estar además sustituido. Son ejemplos de mercaptanos adecuados el metil-, etil-, 15           propil-, n-butil-, isobutil-, pentil- y hexilmercaptano; hidroxietilmercaptano; 2,3-dihidroxiopropilmercaptano; 2-(metilamino)-etilmercaptano; 2-carboximetilmercaptano; l-carboxietilmercaptano; fenetilmercaptano; fenil-, o-tolil-, m-tolil-, p-tolil-, p-anisil-, p-hidroxifenil-, p- 20           -clorofenil-, p-bromofenil-, p-(2-hidroxietil)-fenil-, p-terc-butilfenil- y 2-carboxifenilmercaptano.

25           El grupo amino terciario puede ser cíclico o de cadena abierta. Se han propuesto en la bibliografía muchos compuestos de diazonio con grupos amino terciario en posi-

401477



ción para. Los radicales hidrocarbonados unidos al átomo de nitrógeno pueden llevar más sustituyentes. Son grupos amino terciario adecuados, por ejemplo, el dimetilamino, dietilamino, di-n-propilamino, di-n-butilamino, diisobutilamino, di-n-hexilamino, N-metil-N-bencilamino, N-etil-N-bencilamino, N-n-propil-N-bencilamino, N-metil-N-3,4-diclorobencilamino, N-metil-N-ciclohexilamino, N-etil-N-ciclohexilamino, N-metil-N-4'-metilciclohexilamino, N-metil-N-fenetilamino, N-butyl-N-bencilamino, N-etil-N-2-hidroxietilamino, N-propil-N-2-etoxietilamino, N-propil-N-2-fenoxietilamino, morfolino, piperidino, piperazino, N-acetilpiperazino, N-benzoilpiperazino, N-metilpiperazino, N-2'-hidroxietilpiperazino, pirrolidino y 2',6'-dimetilmorfolino.

Los compuestos de diazonio según la invención pueden ser usados mientras están aún presentes en el líquido en que se han producido. Preferiblemente se obtienen de manera conocida a partir de este líquido, en forma de polvo granular seco. Pueden estar presentes en el polvo como sal de diazonio, o en alguna otra forma, por ejemplo como diazo sulfonato, diazoamina o diazosulfona, solos o mezclados con otras sustancias, tales como ácidos o sales.

Según el procedimiento de la invención se pueden obtener, por ejemplo, los siguientes compuestos de diazonio:

4-diazo-3-metiltio-2-cloro-N,N-dimetilanilina

401477



- 4-diazo-3-etiltio-2-fluoro-N,N-dimetilanilina
- 4-diazo-3-carboximetiltio-2-cloro-N,N-dimetilanilina
- 4-diazo-3-etiltio-2-bromo-N,N-dimetilanilina
- 4-diazo-3-etiltio-2-cloro-N,N-dimetilanilina
- 5 4-diazo-3-etiltio-2-cloro-N,N-dibutilanilina
- 4-diazo-3-n-propiltio-2-cloro-N,N-dimetilanilina
- 4-diazo-3-isobutiltio-2-cloro-N,N-dimetilanilina
- 4-diazo-3-(2'-hidroxi-etiltio)-2-cloro-N,N-dimetilanilina
- 4-diazo-3-(2'-etoxi-etiltio)-2-cloro-N,N-dimetilanilina
- 10 4-diazo-3-etiltio-2-cloro-N-metil-N-ciclohexilanilina
- 4-diazo-3-etiltio-2-cloro-N,N-dietilanilina
- 4-diazo-3-fenetiltio-2-cloro-N,N-dimetilanilina
- 4-diazo-3-feniltio-2-cloro-N,N-dimetilanilina
- 4-diazo-3-(4'-metilfeniltio)-2-fluoro-N,N-dimetilanilina
- 15 4-diazo-3-(4'-metilfeniltio)-2-cloro-N,N-dimetilanilina
- 4-diazo-3-(4'-metilfeniltio)-2-bromo-N,N-dimetilanilina
- 4-diazo-3-(3'-metilfeniltio)-2-cloro-N,N-dimetilanilina
- 4-diazo-3-(4'-clorofeniltio)-2-cloro-N,N-dimetilanilina
- 4-diazo-3-(4'-tero-butilfeniltio)-2-cloro-N,N-dimetilanilina
- 20 4-diazo-3-(3'-metilfeniltio)-2-cloro-N-metil-N-bencilanilina
- 4-diazo-3-(3'-metilfeniltio)-2-cloro-N-metil-N-ciclohexilani  
lina
- 4-diazo-3-(2'-metilfeniltio)-2-cloro-N,N-dimetilanilina
- 4-diazo-3-(4'-hidroxi-feniltio)-2-cloro-N,N-dimetilanilina
- 25 4-diazo-3-(4'-metoxifeniltio)-2-cloro-N,N-dimetilanilina

401477



- 4-diazo-3-N-beta-naftiltio-2-cloro-N,N-dimetilanilina
- 4-diazo-3-(4'-metilfeniltio)-2-cloro-N,N-di-n-pentilanilina
- 4-diazo-3-(4'-metilfeniltio)-2-cloro-N,N-di-n-hexilanilina
- 4-diazo-3-(4'-metilfeniltio)-2-cloro-N-metil-N-isobutilani  
5 lina
- 4-diazo-3-(4'-metilfeniltio)-2-cloro-N-n-propil-N-2'-etoxi  
etilanilina
- 4-diazo-3-(4'-metilfeniltio)-2-cloro-N-n-propil-N-2'-fenoxi  
etilanilina
- 10 4-diazo-3-(4'-metilfeniltio)-2-cloro-N-etil-N-2'-hidroxi-  
etilanilina
- 4-diazo-3-(4'-metilfeniltio)-2-cloro-N-etil-N-2'-cloroetil  
anilina
- 4-diazo-3-(4'-metilfeniltio)-2-cloro-N-n-propil-N-bencilani  
15 lina
- 4-diazo-3-(4'-metilfeniltio)-2-cloro-N-n-butil-N-bencilani  
lina
- 4-diazo-3-(4'-metilfeniltio)-2-cloro-N-metil-N-3',4'-diclo  
robencilanilina
- 20 4-diazo-3-(4'-metilfeniltio)-2-cloro-N-metil-N-4'-metilci-  
clohexilanilina
- 4-diazo-3-(4'-metilfeniltio)-2-cloro-N-isobutil-N-bencil-  
anilina
- 4-diazo-3-(4'-metilfeniltio)-2-cloro-N,N-diisobutilanilina

401477



4-diazo-3-(4'-metilfeniltio)-2-cloro-N-metil-N-feniletil-anilina

N-(4-diazo-3-(4'-metilfeniltio)-2-clorofenil)-morfolina

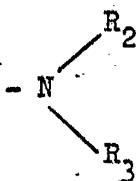
N-(4-diazo-3-(4'-metilfeniltio)-2-clorofenil)-piperidina

5 N-(4-diazo-3-etiltio-2-clorofenil)-pirrolidina

N-(4-diazo-3-(4'-metilfeniltio)-2-clorofenil)-pirrolidina

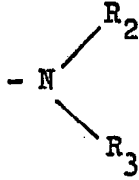
N-(4-diazo-3-(4'-metilfeniltio)-2-clorofenil)-N'-acetilpiperazina-(1,4).

10 Por regla general, los compuestos de diazonio con un grupo amino abierto, por ejemplo aquellos en los que  $R_2$  representa un radical alcohilo, alcohilo ramificado o aralcohilo sustituidos o no sustituidos, y  $R_3$  representa un radical alcohilo, alcohilo ramificado, aralcohilo o cicloalcohilo sustituidos o no sustituidos, pueden ser producidos  
15 con mejores rendimientos y son de 20 a 40% más sensibles a la luz que aquellos en los que



es un anillo heterocíclico saturado. Los compuestos más accesibles son aquellos en los que

401477



5

es un grupo dialcoholamino, N-alcohol-N-bencilamino o N-alcohol-N-ciclohexilamino, llevando los grupos alcohol como máximo 4 átomos de carbono; el grupo bencilo y ciclohexilo puede estar sustituido.

10

Los compuestos de diazonio según la invención pueden ser usados, por ejemplo, como compuestos intermedios en síntesis químicas y como sustancias sensibles a la luz para sensibilización de soportes, tales como papel, metal, película y placas de impresión. Debido a que los compuestos de diazonio según la invención tienen buena sensibilidad a la luz, viran con limpieza y tienen una actividad de copulación adecuada, son eminentemente adecuados, en forma de sal de diazonio, para la sensibilización de material de diazotipia.

15

20

Para la sensibilización de material de diazotipia de dos componentes, se han usado desde hace mucho 4-diazo-N,N-dialcoholanilinas, y aún se usan en escala bastante grande. Son ejemplos de tales compuestos de diazonio la 4-diazo-N,N-dimetilanilina, 4-diazo-N,N-dietilanilina y 4-diazo-N-etil-N-2'-hidroxi-etilanilina. El material sensibi

25

401477



lizado con estos compuestos de diazonio puede tener un soporte transparente u opaco. Tiene buenas cualidades de conservación, pero su sensibilidad a la luz, según se mide por los patrones de hoy día, es bastante baja.

5           En años recientes se han empezado a usar compuestos de diazonio muy sensibles a la luz, para la sensibilización de materiales de diazotipia. Estos son principalmente compuestos de bencenodiazonio que contienen un grupo terc-amino en posición para y un grupo hidroxilo eterificado en posición meta, respecto al grupo diazonio, y que tienen, si se desea, un sustituyente tal como alcoxi, alcohol o halógeno en posición para respecto al grupo hidroxilo eterificado. Entre estos compuestos de diazonio, aquellos en los que hay grupos alcoxi presentes en las posiciones 2 y 5 tienen una estabilidad térmica particularmente buena, en consecuencia de lo cual el material de diazotipia sensibilizado con ellos tiene buena resistencia a los ambientes calientes. Es sabido que el calor tiene un efecto de aceleración sobre la descomposición de los compuestos de diazonio, y que en la práctica, por ejemplo durante el transporte en verano, o en almacenamiento en los trópicos, los materiales de diazotipia están expuestos a menudo a temperaturas que son considerablemente mayores que la temperatura ambiente, a veces incluso a temperaturas de 40 a 50°C.

25           En el material de diazotipia de dos componentes,

401477



la N-(4-diazo-2,5-dietoxifenil)-morfolina, entre otros, es usada en muy gran escala.

Una desventaja de este compuesto es que su producto de fotodescomposición es coloreado, de manera que la  
5 blancura o la transparencia de las áreas de fondo de las copias que han sido hechas con papel de diazotipia sensibilizado con este compuesto dejan mucho que desear.

Para la sensibilización de materiales de diazotipia que han de producir copias con una imagen amarilla o marrón, la 4-diazo-2-cloro-N,N-dietilanilina es usada frecuentemente en el procedimiento de diazotipia de un componente. Este compuesto de diazonio es razonablemente sensible a la luz, y el material sensibilizado con él da, con reveladores de floroglucina débilmente alcalinos tamponizados, copias con imágenes de colorante azoico de color amarillo a marrón claro, que tienen gran absorción de la luz ultravioleta de copias comúnmente usada en el procedimiento de diazotipia. Otro compuesto a veces usado para la sensibilización de materiales transparentes de diazotipia de un componente es la 4-diazo-2-cloro-N-metil-N-ciclohexilanilina. El material sensibilizado con este compuesto, cuando es revelado con reveladores de floroglucina débilmente alcalinos, también produce copias con imágenes de colorante azoico de color marrón.

25 Para la sensibilización de materiales transparentes

401477

27



tes de diazotipia de dos componentes los compuestos como  
4-diazo-2-cloro-N,N-dietilanilina y 4-diazo-2-cloro-N-me-  
til-N-ciclohexilanilina no son muy adecuados. Es verdad que  
estos compuestos viran con limpieza, y que su sensibilidad  
5 a la luz es considerablemente mayor que la de las 4-diazo-  
-N,N-dialcoholanilinas, pero los materiales obtenidos con  
ellos producen copias con imágenes de colorante azoico que  
son más claras y que por tanto tienen menos contraste vi-  
sual que el de los correspondientes materiales de diazoti-  
10 pia de dos componentes que han sido sensibilizados con los  
compuestos más comúnmente usados, tales como 4-diazo-N,N-  
-dimetil-anilina o N-(4-diazo-2,5-dietoxifenil)-morfolina.

El material de diazotipia de un componente que ha  
sido sensibilizado con un compuesto de diazonio según la  
15 presente invención, cuando es revelado con los líquidos co-  
nocidos que contienen floroglucina, produce usualmente co-  
pias con imágenes de colorante azoico que son más oscuras y  
tienen mayor solidez al agua que las imágenes de colorante  
azoico de copias en material de diazotipia que ha sido sen-  
20 sibilizado con un compuesto correspondiente sin un sustituy-  
ente tio. Para uso en material de diazotipia de dos compo-  
nentes son muy adecuados aquellos compuestos de diazonio se-  
gún la invención con los sustituyentes de menor peso mole-  
cular. Son particularmente útiles en materiales transparen-  
25 tes de diazotipia de dos componentes destinados a hacer co-

401477



placas intermedias para nueva reproducción en material de diazotipia.

También se usan los compuestos de diazonio para la sensibilización de placas de impresión. En este caso se han de distinguir tres categorías principales, concretamente; los ésteres y amidas oleófilos de o-quinonadiazidas aromáticas; el compuesto de diazonio de curtido, específicamente los productos de condensación de compuestos de benzenodiazonio con aldehidos; y las sales de diazonio, que en combinación con componentes azoicos adecuados (tal como flogluccina) forman colorantes azoicos oleófilos y también tienen un producto de fotodescomposición hidrófilo.

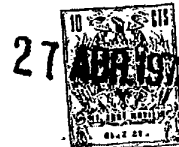
La última categoría mencionada de compuestos de diazonio es también adecuada para la sensibilización de material de diazotipia usual. Así, por las patentes británicas nº 1.038.279, 1.064.128 y 1.064.129 se conocen compuestos de diazonio que son eminentemente adecuados para la sensibilización de material de diazotipia, así como para la sensibilización de superficies planográficas hidrófilas que son convertidas a una forma de impresión por exposición de imagen y revelado con un líquido que contiene un componente azoico. Las placas planográficas sensibilizadas con compuestos de diazonio en las que la formación de la imagen se efectúa mediante un procedimiento de diazotipia se denominan en lo sucesivo placas planográficas de diazotipia.

401477



Las placas planográficas de diazotipia se obtienen sensibilizando un soporte, tal como papel, aluminio u hoja de plástico, que tiene una superficie de las llamadas planográfica, con una solución de un compuesto de diazonio.

5 Por superficie planográfica se ha de entender una superficie hidrófila que solo tiene una pequeña absorción de agua. Los soportes con una superficie planográfica son comúnmente conocidos y regularmente usados en las técnicas planográfica y de offset. Los soportes de papel consisten  
10 en papel resistente en húmedo (si se desea provisto también de una o más capas resistentes al agua) y una capa planográfica en la que están presentes una carga hidrófila (tal como sílice, dióxido de titanio o sulfato de bario) y un aglutinante orgánico hidrófilo que sea insoluble o que ha-  
15 ya sido hecho insoluble en agua (tal como gelatina, caseína, zeína, derivados de almidón, hidroxietilcelulosa o polialcohol vinílico). Los soportes plásticos, por ejemplo éster de celulosa o película de poliéster, son provistos de una superficie planográfica, por ejemplo, por saponifi-  
20 cación o proporcionando a la superficie una capa planográfica, tal como una capa de la composición antes descrita en relación con los soportes de papel. Para que tales capas puedan ser fijadas sobre una película de plástico, la superficie de la película puede haber experimentado un tra-  
25 tamiento conocido por sí mismo, para hacerla más suscepti-



ble de aplicación de revestimientos de esta clase, o puede ser provista de una o más capas de las llamadas adhesivas. Los soportes de aluminio tienen como superficie a sensibilizar, por ejemplo, una piel de óxido de aluminio (preferi-  
5 blemente una piel de böhmita), un revestimiento de silicato o un revestimiento de carga planográfica-aglutinante del tipo antes mencionado.

Muchos de los compuestos de diazonio según la in vención pueden ser usados ventajosamente para la sensibili-  
10 zación de placas planográficas para el procedimiento de diazotipia. Los compuestos de diazonio según la invención que son particularmente adecuados para la sensibilización de tales superficies litográficas son aquellos en los que  $R_1$  es un grupo fenilo sustituido o no sustituido. Dan imá-  
15 genes de colorante azoico claramente visibles y nítidas, que absorben tinta fácil y selectivamente cuando el líquido de revelado comprende un compuesto hidroxílico aromático de copulación activa que forme colorantes azoicos oleófi-  
20 taleno.

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar la invención:

Ejemplo I

Se disuelven 70 g de 2,3,4-tricloro-1-nitrobence-  
25 no en 150 ml de etanol (96%) y se añaden 90 ml de amoniaco

401477

27 ABR 1952



(densidad relativa 0,89). La mezcla es calentada en un autoclave durante 15 horas a 140°C, luego es vertida en agua, y el sólido es aislado. El sólido es agitado con ácido clorhídrico concentrado, luego es filtrado con absorción y re-  
5 cristalizado. Se obtienen 56 g de 3,4-dicloro-2-amino-1-nitrobenzeno, que funde a 162°C.

Se añaden 46 g de este compuesto nitro a 500 ml de N-metil-N-ciclohexilamina; y la mezcla es tratada a reflujo durante 48 horas. La mezcla de reacción es diluida  
10 con ácido clorhídrico, y el sólido es aislado y recristalizado.

Se obtienen 30 g de 4-N-metil-N-ciclohexilamino-3-cloro-2-amino-1-nitrobenzeno, que funde a 77-78°C.

Se disuelven 20 ml de este producto en 300 ml de ácido acético glacial y se añaden gota a gota 54 ml de una  
15 solución al 10% de ácido nitrosilsulfúrico en ácido sulfúrico concentrado, mientras se mantiene la temperatura de la mezcla de reacción a 15-20°C.

Tras agitar la mezcla durante media hora, se añá  
20 de gota a gota una solución de 20 g de cloruro cuproso en 200 ml de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla de reacción es agitada durante 30 min, luego es diluida con agua y, tras neutralización de la solución con hidróxido sódico acuoso, el 4-N-metil-N-ciclohexilamino-2,3-dicloro-1-nitro  
25 benzeno es extraído con éter. Tras evaporación del éter, el

401477



residuo es purificado cromatográficamente usando gel de sílice como absorbente y benceno como disolvente. Se obtienen 9 g de 4-N-metil-N-ciclohexilamino-2,3-dicloro-1-nitrobenzeno.

5 Este producto es añadido a una mezcla de 180 ml de etanol, 3 ml de etilmercaptano y 2,5 g de hidróxido potásico. Tras tratar a reflujo durante 15 horas, la mezcla de reacción es vertida en hielo y el 4-N-metil-N-ciclohexilamino-3-cloro-2-etiltio-1-nitrobenzeno es obtenido por  
10 extracción con éter y evaporación del éter del extracto. El rendimiento es 8,5 g.

Este compuesto nitro es disuelto en ácido acético glacial y es reducido con polvo de cinc a 20°C. Tras neutralización y dilución de la mezcla de reacción con agua,  
15 el compuesto amino es extraído con éter, y tras evaporación del éter el residuo es disuelto en 100 ml de ácidos acético glacial y clorhídrico. A aproximadamente 5°C se añaden gota a gota a esta solución 6,5 ml de una solución acuosa de nitrito sódico al 30%. El compuesto de diazonio se obtiene  
20 en forma del clorocincato, de la manera usual.

En una solución acuosa ácida, el clorocincato de 4-N-metil-N-ciclohexilamino-3-cloro-2-etiltiobenzenodiazonio así producido muestra una absorción máxima a 4120 angstroms, con E máx = 29.000.

25 El compuesto es muy adecuado para la sensibiliza

401477



ción de material de diazotipia.

Ejemplo II

Se añaden gradualmente 92,5 g de hidróxido sódico a una mezcla de 800 ml de agua y 140 ml de ácido acético glacial, manteniendo la temperatura de la solución por debajo de 60°C.

Tras enfriar hasta 25°C, se añaden a la solución 200 g de 2,3-dicloroanilina y 340 g de cloruro de tosilo. La mezcla de reacción es calentada a 65°C, y tras agitar durante media hora se añaden 9,5 g de hidróxido sódico. La mezcla es agitada durante 2 horas, y tras enfriar se añaden 85 ml de ácido clorhídrico concentrado. El sólido es aislado y reocrystalizado. Se obtienen 175 g de 2,3-dicloro-N-tosilanilina, que funde a 124-126°C.

Se disuelven 100 g de este producto en 500 ml de ácido acético glacial, y se añaden a la solución 13 ml de ácido nítrico (97-100%). La mezcla es calentada en un baño de agua durante 1 hora, y luego es vertida en hielo. El sólido es aislado y reocrystalizado. Se obtienen 73 g de 4-tosilamino-2,3-dicloro-1-nitrobenzoceno, que funde a 147°C.

Este producto es disuelto en una mezcla de 265 ml de éter monometílico de etilenglicol, 25 ml de agua y 23 g de carbonato sódico. La solución es calentada a 80°C, y se añaden gradualmente, con agitación, 43 ml de sulfato de dimetilo y 32 g de carbonato sódico. Tras agitar duran-

401477

27 ABR 1972



te 1 hora a 80°C se añaden a la mezcla de reacción 250 ml de agua, y tras enfriar el sólido es aislado y recristalizado. Se obtienen 64 g de 4-N-metil-N-tosilamino-2,3-dicloro-1-nitrobenceno, que funde a 138-140°C.

5 Este producto es añadido a una mezcla de 250 ml de ácido sulfúrico concentrado y 50 ml de agua, y esta mezcla es calentada en un baño de agua hasta que se obtiene una solución transparente. La mezcla de reacción es vertida en agua de hielo, y se hace alcalina la solución con  
10 amoniaco. El sólido es filtrado con absorción y recristalizado. Se obtienen 30 g de 4-N-metilamino-2,3-cloro-1-nitrobenceno, que funde a 162-163°C.

Este producto es metilado por tratamiento a reflujo con una mezcla de 60 ml de ácido fórmico, 6 ml de anhídrido acético y 6 g de paraformaldehído, durante 1 hora. La  
15 mezcla de reacción es vertida sobre hielo, el sólido es aislado y recristalizado, y se obtiene 4-N,N-dimetilamino-2,3-dicloro-1-nitrobenceno, punto de fusión 80°C. Se disuelven 10 g de este compuesto nitro en 100 ml de etanol. Mientras  
20 se trata a reflujo la solución se añade gota a gota una mezcla de 50 ml de etanol, 3,1 g de hidróxido potásico y 36,5 ml de etilmercaptano. Tras tratar a reflujo durante 20 horas, la mezcla de reacción es concentrada por evaporación y el residuo es vertido en hielo. El sólido es aislado y  
25 recristalizado, y se obtienen 5 g de 4-N,N-dimetilamino-3-

27



401477

-cloro-2-etiltio-1-nitrobenceno, que funde a 37-38°C.

Este compuesto es reducido catalíticamente en acetato de etilo, usando níquel Raney como catalizador, y el compuesto amino así obtenido es diazotado de la manera usual. El compuesto de diazonio es precipitado en forma de clorocincato.

Ejemplo III

Se añaden 62 g de 3-cloro-2-fluoro-1-nitrobenceno a una mezcla de 450 ml de etanol, 383,5 ml de ácido clorhídrico (densidad relativa 1,19) y 383,5 g de cloruro estannoso. La mezcla es agitada durante 4 horas, y luego es almacenada durante 15 horas a temperatura ambiente.

La mezcla de reacción es vertida sobre hielo, y la solución se hace fuertemente alcalina con una solución acuosa de hidróxido potásico (760 g/litro).

La 4-cloro-2-fluoroanilina es obtenida por extracción con éter y evaporación del éter del extracto. Se obtienen 47 g del derivado de anilina.

Este compuesto es disuelto en 170 ml de ácido acético glacial y 85,6 g de cloruro de tosilo, y se añade una solución de 30,4 g de hidróxido sódico en 47 ml de agua. La mezcla de reacción es agitada durante 1 hora a 70°C, y luego se añaden 5,6 ml de ácido clorhídrico (densidad relativa 1,19) y 250 ml de agua caliente. Tras enfriar, el sólido es filtrado con absorción y recristalizado. Se obtie-

401477



nen 59 g de 3-cloro-2-fluoro-N-tosilanilina, que funde a 96°C.

Este compuesto es disuelto en 600 ml de ácido acético glacial, y se añaden 11 ml de una solución acuosa de nitrito sódico (300 g/litro). A aproximadamente 100°C se añaden gota a gota 11 ml de ácido nítrico (densidad relativa 1,52), y la mezcla de reacción es agitada durante 20 min. Luego se vierte la mezcla en agua, y el sólido es aislado y recristalizado. Se obtienen 40 g de 4-N-tosilamino-3-fluoro-2-cloro-1-nitrobenceno, punto de fusión 129-130°C.

De la manera descrita en el ejemplo 2, este compuesto es metilado con sulfato de dimetilo, a 4-N-metil-N-tosilamino-3-fluoro-2-cloro-1-nitrobenceno, el grupo tosilamino es saponificado con ácido sulfúrico concentrado, y el compuesto monometilamino (punto de fusión 143°C) es metilado con paraformaldehído, ácido fórmico y anhídrido acético. Se obtienen así 15,3 g de 4-N,N-dimetilamino-3-fluoro-2-cloro-1-nitrobenceno, que funde a 102°C.

Este compuesto es disuelto en 500 ml de etanol. Mientras se trata a reflujo la solución se añade gota a gota una mezcla de 5,2 g de hidróxido potásico, 25 ml de agua, 125 ml de etanol y 11 g de toliilmercaptano. Tras tratar a reflujo durante 3 horas, la reacción es vertida en agua y el sólido es aislado y recristalizado. Se obtienen 20 g de 4-N,N-dimetilamino-3-fluoro-2-(4'-metilfenil)-tio-

401477

27



-1-nitrobenceno, que funde a 95°C.

Este nitrocompuesto es reducido con ácido acético y polvo de cinc, y la amina así obtenida es diazotada con nitrito sódico en ácido clorhídrico diluido, de la manera usual. El compuesto de diazonio es obtenido en forma de clorocincato.

#### Ejemplo IV

Se calienta en un autoclave durante 24 horas a 140°C una mezcla de 168 g de 2,3-dicloro-1-nitrobenceno y 100 ml de amoniaco concentrado. La mezcla de reacción es enfriada y añadida luego a 1 litro de agua, y, con agitación, la mezcla es calentada a 80°C. Tras enfriar, el sólido es aislado y recristalizado. Se obtienen 112 g de 3-cloro-2-amino-1-nitrobenceno, punto de fusión 75°C.

Este compuesto es disuelto en una mezcla de 400 ml de ácido acético glacial y 1000 ml de ácido clorhídrico concentrado. A 0-5°C, se añaden gota a gota 44 ml de una solución acuosa que contiene 300 g de nitrito sódico por litro. La mezcla de reacción es agitada durante 1 hora, manteniendo la temperatura a aproximadamente 5°C, y luego es almacenada en un refrigerador durante 2 horas. El sólido es filtrado con succión y se añade gota a gota al filtrado una solución de 112 g de bromuro cuproso en 1340 ml de ácido bromhídrico (48%). El sólido es aislado y recristalizado. Se obtienen 93 g de 3-cloro-2-bromo-1-nitrobenceno, que fun

401477

27 APR 1972

de a 75°C.

5 A partir de este compuesto se produce el 4-dimetilamino-3-bromo-2-(4'-metilfeniltio)-1-nitrobenzoceno. (punto de fusión 212°C), de manera totalmente análoga a la manera descrita en el ejemplo anterior. A partir de este compuesto nitro se obtiene el compuesto de diazonio por reducción y diazotación de la manera usual. El compuesto de diazonio se obtiene en forma de clorocincato.

Ejemplo V

10 El compuesto de diazonio sal doble de cloruro de cinc cloruro de 4-dimetilamino-3-cloro-2-etiltiobenceno-diazonio, producido según el ejemplo 2, es convertido de las siguientes maneras en diazosulfonato, diazoamina y diazosulfona, respectivamente.

Diazosulfonato

15 Se disuelven 103,5 g de dicho compuesto de diazonio en 150 ml de ácido clorhídrico 5N y tanta agua como sea necesaria para obtener una solución transparente. Tras enfriar hasta 0°C se añade a la solución gota a gota, con agitación, una solución de

20 37,8 g de sulfito sódico,  
51,3 g de carbonato sódico y  
450 ml de agua.

25 Cuando esta solución ha sido añadida completamente, la mezcla es agitada durante otros 10 min. El diazosul

401477

27



fonato es precipitado subsiguientemente con ayuda de cloruro sódico. El precipitado es filtrado con absorción y re-cristalizado con etanol (96%). En solución acuosa, el diazo sulfonato así obtenido tiene un máximo de absorción con un  
5 valor E de 8750 a 3630 angstroms.

Diazosulfona

Se disuelven 43 g de dicho compuesto de diazonio en 35 ml de ácido clorhídrico (densidad relativa 1,19) y tanta agua como sea necesaria para obtener una solución  
10 transparente. La solución es enfriada hasta 0°C, y luego se añade una solución de

41 g de la sal sódica del ácido p-toluensulfínico,

y

25 g de carbonato sódico en

15 500 ml de agua

Tras la adición, la mezcla es agitada durante otros 20 min, y luego se filtra el precipitado con succión. El producto así obtenido, disuelto en cloroformo, tiene un máximo de absorción con un valor E de 16.600 a 4260  
20 angstroms.

Diazoamina

Se disuelven 170 g de dicho compuesto de diazonio en 380 ml de ácido clorhídrico (1,2N) y tanta agua como sea necesaria para obtener una solución transparente. La solución es enfriada hasta 10°C. Luego se añade gota a gota,  
25

401477

27 APR 1972

con agitación, una solución de

50 g de sarcosina y

120 g de bicarbonato sódico en

1250 ml de agua.

5 Tras ello se continúa la agitación durante otros  
15 min. Luego se añaden 150 g de carbonato sódico, y la  
diazocamina es precipitada con cloruro sódico. Tras media ho-  
ra de agitación, la sustancia aceitosa es decantada y di-  
suelta en cloroformo. La solución así obtenida es hecha  
10 anhidra, tras lo cual se precipita la diazoemina con éter  
de petróleo. El precipitado es lavado con éter de petróleo  
y es secado en un desecador. Disuelta en un líquido tampon-  
nizado hasta pH 9 con bórax, la diazoemina tiene un máximo  
de absorción con un valor E de 13.560 a 2720 angstroms y  
15 con un valor E de 14.300 a 3180 angstroms.

Ejemplo VI

Se producen unas aguas madres que contienen

30 g de ácido tartárico,

20 g de la sal sódica del ácido naftalen-1,3,6-

20 -trisulfónico,

40 g de beta-hidroxietilamina del ácido 2,4-

-dihidroxibenzoico,

20 g de ácido sulfosalicílico,

300 ml de etanol (96%) y

25 700 ml de agua.

401477

27



De este líquido se toman tres porciones de 300 ml cada una.

A. Se añaden a la primera porción

25 g de sal doble de cloruro de cinc cloruro de 4-dimetilamino-3-cloro-2-etiltiobenceno-diazonio.

B. Se añaden a la segunda porción

27 g de sal doble de cloruro de cinc cloruro de 4-morfolino-2,5-dietoxibencenodiazonio.

C. Se añaden a la tercera porción

20 g de sal doble de cloruro de cinc cloruro de 4-dimetilamino-3-metoxibenocnodiazonio.

Con cada uno de los líquidos de sensibilización se sensibiliza papel de calco, natural, con apresto, de un peso de  $80 \text{ g/m}^2$ . Tras secar, de cada uno de los tres materiales de diazotipia se expone a imagen una primera hoja, bajo un dibujo transparente a tinta, hasta que bajo las porciones transparentes del dibujo haya virado todo el compuesto de diazonio. Las copias son reveladas en vapor de amoníaco. Muestran una imagen marrón. Su fondo es transparente, pero el fondo de la copia de la hoja A es marcadamente más claro y tiene mayor transmisión de la radiación de copia comúnmente usada en el procedimiento de diazotipia. Además, la imagen de la copia en la hoja B tiene para esta radiación una densidad mucho menor que la imagen de las

401477



otras copias.

Una segunda hoja de cada uno de los tres materia  
les sensibles a la luz es almacenada durante 48 horas en un  
espacio en el que reina una temperatura de 50°C y la hume-  
dad es del 4,5%. Luego se revelan las hojas en vapor de amo  
niaco. En la hoja C, tras el revelado, no hay prácticamen-  
te nada de colorante azoico presente, mientras que en las  
hojas A y B hay claramente una gran cantidad de colorante  
azoico presente.

10

Ejemplo VII

Una capa de acetato butirato de celulosa dispues  
ta sobre una película de politereftalato de etileno es sen  
sibilizada con una solución que contiene

15

26 g de sal doble de cloruro de cinc cloruro de  
4-dimetilamino-3-cloro-2-isobutiltiobenceno  
diazonio,

50 g de ácido cítrico,

30 g de ácido sulfosalicílico,

30 g de 3-(2'-hidroxietoxi)-fenol,

20

50 ml de ácido acético glacial

950 ml de metilglicol,

y se seca.

25

Una hoja del material de poliéster sensible a la  
luz así obtenido es expuesta a imagen bajo un dibujo a lá-  
piz sobre papel de calco, hasta que bajo las porciones

401477

27



transparentes del dibujo haya virado en gran parte el compuesto de diazonio. La copia muestra una imagen marrón sobre fondo marrón claro nebuloso. La copia es eminentemente adecuada para nuevas copias en material de diazotipia.

5

Ejemplo VIII

Un papel blanco de base, con un peso de 80 g/m<sup>2</sup> y adecuado para el procedimiento de diazotipia, es sensibilizado con una solución que contiene

- 16,8 g de sal doble de cloruro estánnico cloruro
- 10 de 4-dimetilamino-3-cloro-2-(2'-hidroxietil
- tio)-bencenodiazonio,
- 40 g de ácido tartárico,
- 10 g de tiourea,
- 12,5 g de 8-hidroxi[1,2d]-naftimidazol,
- 15 10 ml de ácido clorhídrico (densidad relativa
- 1,19),
- 30 ml de isopropanol,
- 20 g de cafeína
- 10 g de N,N'-dimetilurea, en
- 20 1000 ml de agua,
- y se seca.

Una hoja del papel de diazotipia sensible a la luz así obtenido es expuesta a imagen y revelada como se describe en el Ejemplo VI. La copia muestra una imagen violeta sobre fondo blanco claro.

25

401477



Ejemplo IX

Un papel blanco de base, con un peso de  $80 \text{ g/m}^2$  y adecuado para el procedimiento de diazotipia, es sensibilizado con un líquido que contiene

- 5                    30 g de sal doble de cloruro estánnico cloruro de  
                          4-N-metil-N-bencilamino-3-cloro-2-etiltioben  
                          cenodiazonio,  
                          5 g de ácido tartárico  
                          30 ml de una dispersión acuosa de poliacetato de  
10                    vinilo con un contenido de materia sólida  
                          del 50% y un tamaño medio de partícula de 1  
                          a 3 micras,  
                          1000 ml de agua,  
                          y se seca.

- 15                    Una hoja del papel de diazotipia así obtenido es  
                          expuesta a imagen bajo un dibujo a lápiz en papel de calco,  
                          hasta que bajo las porciones transparentes del dibujo haya  
                          virado sustancialmente todo el compuesto de diazonio, y lue  
                          go se revela con el siguiente revelador:

- 20                    6,5 g de floroglucina,  
                          4 g de resorcina,  
                          10 g de tiourea,  
                          2 g de sal sódica del ácido dibutilnaftalensulfó  
                          nico,  
25                    14 g de formiato sódico,

401477



22 g de benzoato sódico,  
49 g de citrato trisódico (2 moléculas de agua)  
1,2 g de ácido cítrico, en  
1000 ml de agua.

5 El pH del líquido es aproximadamente 6,5.  
La copia muestra una imagen oscura sobre fondo  
nebuloso. Si en el líquido de sensibilización anterior se  
usa en vez de dicho compuesto de diazonio una cantidad equi-  
valente del compuesto de diazonio producido según el Ejem-  
10 plo III, se obtiene una copia con una imagen negra sobre  
fondo gris nebuloso. Si en el anterior líquido de sensibi-  
lización se reemplaza dicho compuesto de diazonio por el  
compuesto producido según el Ejemplo IV, se obtienen tam-  
bién copias con una imagen negra sobre fondo gris nebuloso.

15 Ejemplo X

A. Una hoja de papel blanco de base, con un peso  
de 80 g/m<sup>2</sup> y adecuado para el procedimiento de diazotipia,  
es sensibilizada con un líquido que contiene

20 24 g de sal doble de cloruro de cinc cloruro de  
4-N-metil-N-ciclohexilamino-3-cloro-2-etil-  
tiobencenediazonio,  
5 g de ácido tartárico,  
30 ml de dispersión de poliacetato de vinilo  
1000 ml de agua,  
25 y se seca.

401477



B. Una hoja de papel blanco de base, con un peso de  $80 \text{ g/m}^2$  y adecuado para el procedimiento de diazotipia, es sensibilizada con un líquido que contiene

5                   20 g de sal doble de cloruro de cinc cloruro de  
                  4-N-metil-N-ciclohexilamino-3-clorobenceno-  
                  diazonio,

                  5 g de ácido tartárico,  
                  30 ml de dispersión de poli(acetato de vinilo)  
                  1000 ml de agua,  
10                   y se seca.

                  Una tira de las hojas A y B es expuesta bajo un  
                  dibujo transparente a tinta, hasta que haya virado todo el  
                  compuesto de diazonio bajo las porciones transparentes del  
                  dibujo. Resulta luego que la tira A es marcadamente más sen-  
15                   sible a la luz que la tira B. Las tiras son reveladas con  
                  el siguiente revelador:

                  30 g de tiourea,  
                  5,4 g de floroglucina,  
                  6,5 g de resorcina,  
20                   1 g de sal potásica del ácido hidroquinonmonosul-  
                  fónico,  
                  5 g de sorbita,  
                  15 g de azúcar de remolacha,  
                  50 g de tetraborato potásico (5 moléculas de agua)  
25                   1,5 g de la sal sódica del ácido isopropilnafta-

401477



lensulfónico, en  
1000 ml de agua.

El pH de este líquido es aproximadamente 9.

5 La tira A muestra una imagen de colorante azoico más oscura que la de la tira B. La solidez al agua del colorante azoico es marcadamente mayor en la hoja A que en la hoja B. Si se revelan las tiras de las hojas A y B, tras exposición a imagen, con el revelador descrito en el Ejemplo IX, la tira A muestra una imagen de colorante azoico viole  
10 ta-negra, y la tira B una marrón oscura. La imagen de colorante azoico en la tira A es más nítida, debido a que el colorante azoico, por revelado, sangra menos que en el caso de la tira B.

Ejemplo XI

15 Una placa planográfica de papel, del tipo Rota-print 03, es sensibilizada con una solución de  
24 g de sal doble de cloruro de cinc cloruro de  
4-dimetilamino-3-cloro-2-(4'-metilfeniltio)-  
-bencenodiazonio, en  
20 200 ml de etanol (96%) y  
800 ml de agua,  
y se seca.

La placa planográfica sensible a la luz así obtenida es expuesta a imagen bajo un original positivo, hasta  
25 que bajo las porciones transparentes del mismo haya virado

401477



todo el compuesto de diazonio, y luego se revela con una solución que contiene

12 g de floroglucina,

87 g de hidrogenofosfato disódico (2 moléculas de agua)

5

11 g de ácido cítrico, en

1000 ml de agua,

y se limpia con agua; muestra una imagen marrón sobre fondo blanco. La imagen absorbe la tinta de impresión de manera selectiva satisfactoria. En un impresor en offset se hacen con la placa 150 copias buenas.

10

En el anterior líquido de sensibilización el compuesto diazoico usado puede ser reemplazado por las sales de diazonio obtenidas de una de las aminas siguientes:

15

a) 4-dimetilamino-3-cloro-2-(4'-metoxifeniltio)-anilina

b) 4-dimetilamino-3-cloro-2-(2'-metilfeniltio)-anilina

20

c) 4-dimetilamino-3-bromo-2-(4'-metilfeniltio)-anilina

d) 4-N-metil-N-bencilamino-3-cloro-2-(4'-metilfeniltio)-anilina

e) 4-N-metil-N-ciclohexilamino-3-cloro-2-etiltio anilina

25

La placa obtenida con el compuesto e) da aproxi-

401477

27



madamente 50 copias buenas. Con las otras placas se pueden hacer al menos de 100 a 200 copias buenas.

Ejemplo XII

5. Un papel blanco de base, con un peso de 80 g/m<sup>2</sup> y adecuado para el procedimiento de diazotipia, es sensibilizado con una solución que contiene

- 2 g del diazosulfonato producido según el Ejemplo V,
- 0,4 g de sulfito sódico,
- 10 0,8 g de floroglucina,
- 3 g de tiourea,
- 2 g de ácido bórico
- 100 ml. de agua,
- y se seca.

15. Una hoja del papel de diazotipia así obtenido es expuesta a imagen hasta que haya virado todo el compuesto de diazonio bajo las porciones transparentes del original, y luego se revela por calentamiento.

20 La copia así obtenida muestra una imagen marrón sobre fondo blanco.

Ejemplo XIII

Se dispone en papel de calco un revestimiento, con ayuda de una solución que contiene:

- 25. 20 g de la diazosulfona producida según el Ejemplo V,

401477

27 ABR 1972

5 10 g de resorcina,  
10 g de poliacetato de vinilo,  
20 g de ácido oxálico  
1000 ml de acetona,  
y se seca.

Por exposición a imagen y revelado según se describe en el Ejemplo XII, se obtiene una copia con una imagen de colorante azoico amarilla-marrón sobre fondo transparente.

10 Ejemplo XIV

Se disuelven en 1 litro de agua aproximadamente 30 g de la diazoamina producida según el Ejemplo V. Se añaden 10 ml de ácido clorhídrico (densidad relativa 1,19), 5 g de ácido cítrico y 30 ml de dispersión de poliacetato de vinilo. Con el líquido de sensibilización así producido, se sensibiliza un papel blanco de base, con un peso de 80 g/m<sup>2</sup> y adecuado para el procedimiento de diazotipia. Tras la sensibilización, el papel es secado. Se hace una copia con el papel, de la manera descrita en el ejemplo 9.

20 La palabra Rotaprint usada en el Ejemplo XI es marca registrada.

401477



- REIVINDICACIONES -

5 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para preparar un compuesto de diazonio fotosensible, en el que una amina aromática de la fórmula:



20 donde R<sub>1</sub> es un grupo alcoholo, alcoholo ramificado, aralcoholo o arilo, sustituidos o no sustituidos, Y representa un átomo de flúor, cloro o bromo, y





1975

5 es un grupo amino terciario en el que  $R_2$  y  $R_3$  son grupos sustituyentes independientes, o bien, considerados conjuntamente con el átomo de nitrógeno indicado, constituyen un anillo heterocíclico saturado, es hecha reaccionar con un nitrito en un medio ácido acuoso a una temperatura inferior a  $10^{\circ}\text{C}$  y el compuesto de diazonio así formado es aislado del medio de reacción en forma de su sal.

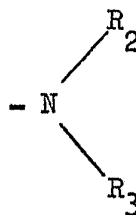
10 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que  $R_2$  es un radical alcoholo, alcoholo ramificado o aralcoholo, sustituido o no sustituido, y  $R_3$  es un radical alcoholo, alcoholo ramificado, aralcoholo o cicloalcoholo, sustituidos o no sustituidos.

15 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que  $R_2$  es un grupo alcoholo con como máximo 4 átomos de carbono, y  $R_3$  es un grupo alcoholo con como máximo 4 átomos de carbono, o un grupo bencilo o ciclohexilo sustituidos o no sustituidos.

20 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que  $R_1$  es un grupo alcoholo con como máximo 5 átomos de carbono.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que

25



26-3-75

401477



1975

representa un grupo pirrolidino.

5  
6<sup>a</sup>.-- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto de diazonio resultante puede aplicarse en forma de capa sobre un soporte a fin de obtener un material fotosensible.

10  
7<sup>a</sup>.-- Un procedimiento según la reivindicación 6<sup>a</sup>, en el que dicho material fotosensible es adecuado para ser usado como placa planográfica de diazotipia y en el que, en el compuesto de diazonio de la fórmula expuesta en la reivindicación 1<sup>a</sup>, R<sub>1</sub> representa un grupo fenilo sustituido o no sustituido.

15  
8<sup>a</sup>.-- Un procedimiento para preparar un compuesto de diazonio fotosensible.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

20

Madrid,

- 1 ABR. 1975

P.A.

Alberto de Eizaguru  
*Alberto de Eizaguru*

26-3-75

ecv.