



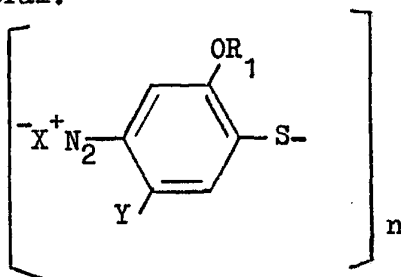
ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A2
(21)	420.8.5	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	24-11-1973	

PRIMER
CERTIFICADO DE ADICION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 23 53 470.5	25-10-1973	Alemania
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(61) PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	C07C, C09B	
(54) TITULO DE LA INVENCIÓN		
MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 415.343 POR: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE UN MATERIAL DE DIAZOTIPIA DE UN SOLO COMPONENTE.		
(71) SOLICITANTE (S)		
KALLE AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Postfach 9165 D-6202 <u>WIESBADEN-BIEBRICH</u> (ALEMANIA OCCIDENTAL)		
(72) INVENTOR (ES)		
Arno BRAUNINGER, Siegfried SCHELER, Heinz SCHAFER, todos de nacio nalidad alemana.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1 La patente española nº 415.343 trata de compuestos
de benzodiazonio con un grupo tioéter en la posición 4, un
grupo éter en la posición 5 y otro sustituyente en la posi-
ción 2 respecto al grupo diazonio, que se caracterizan por
5 la fórmula general:



10 donde

R₁ es un grupo alquilo o aralquilo,

Y es un átomo de halógeno o el grupo trifluormetilo,

X es el anión del grupo diazonio,

n es 1 o 2 y

15 R₂ es un grupo alquilo o aralquilo cuando n es 1 y es
un grupo alquileno de 2 a 6 átomos de carbono cuando
n es 2, grupo alquileno que puede estar interrumpido
por un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un nú-
cleo bencénico.

20 Además, la patente española nº 415.343 se refiere
a un material de diazotipia preparado con estos compuestos.

Un objeto de esta invención es proporcionar nuevos
compuestos de benzodiazonio que poseen buena fotosensibilidad,
una gran actividad de copulación y gran estabilidad y que,
25 por copulación, producen colorantes azo que son muy sólidos
frente a la luz.

Esta invención se refiere a compuestos de benzodia-
zonio del tipo descrito en la patente española nº 415.343 pe-
ro que, sin embargo, se caracterizan porque de los grupos
30 R₁ y R₂, uno es un grupo cicloalquilo mientras que el otro es

1 un grupo alquilo, aralquilo o cicloalquilo y porque
n es 1.

5 Como los compuestos de la patente española número
415.343, los compuestos de benzodiazonio de esta invención
poseen buena fotosensibilidad, una gran actividad de copula-
ción y gran estabilidad y, por copulación, forman colorantes
azo que son muy sólidos a la luz. La velocidad de copulación
de los compuestos de esta invención es superior a la de los
compuestos que contienen grupos alcoxi en las posiciones 2 y
10 5 y un grupo ciclohexiltioéter en la posición 4, que son co-
nocidos gracias al Informe Final FIAT 813, pág. 138. Por co-
pulación, los compuestos de esta invención forman colorantes
azo que poseen una mayor solidez a la luz que los colorantes
azo resultantes de los compuestos de benzodiazonio con un gru-
15 po acilamino terciario en la posición 2, un grupo tioéter en
la posición 4 y un grupo éter en la posición 5 (solicitud de
patente alemana publicada nº 1.256.065).

Los compuestos de esta invención se emplean prefe-
20 riblemente en materiales de diazotipia de un componente. Los
materiales resultantes poseen una buena fotosensibilidad y
pueden ser revelados con soluciones reveladoras reguladas tan-
to alcalinas como neutras o débilmente ácidas. A la vista de
su gran actividad de copulación, los compuestos de esta inven-
ción son especialmente adecuados para un proceso de revelado
25 empleando reveladores neutros o débilmente ácidos, debido a
que su gran velocidad de copulación es especialmente ventajo-
sa a estos valores del pH. La buena densidad visual y actíni-
ca de los colorantes copulados producidos hace que los com-
puestos de esta invención sean especialmente adecuados para
30 la preparación de copias intermedias.

1 Los compuestos de la invención también pueden ser
utilizados en combinación con componentes azo de baja veloci-
dad de copulación por ejemplo 7'-hidroxi-1',2',4,5-naftimi-
5 dazol o 2-hidroxi-8-biguanidino-naftaleno, en materiales de
diazotipia de dos componentes que son revelados en la forma
habitual, con amoniaco o calentando.

10 R_1 y R_2 pueden ser grupos alquilo, grupos aralqui-
lo, o grupos cicloalquilo, siendo cicloalquilo por lo menos
uno de los grupos R_1 y R_2 . Entre los grupos alquilo, se pre-
fieren los que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, los gru-
pos aralquilo que contienen preferiblemente de 7 a 10 átomos
de carbono y los grupos cicloalquilo tienen de 5 a 7 átomos
de carbono. Si se desea, estos grupos pueden llevar sustituy-
15 entes. Los sustituyentes adecuados pueden seleccionarse en-
tre los grupos siguientes: halógeno, grupos hidroxi y grupos
éter, como alcoxi, fenoxi y aralcoxi; además grupos alcoxicar-
bonilo, grupos aciloxi, grupos amino, grupos acilamino, grupos
sulfonamido, grupos arilo o compuestos heterocíclicos de 5 a
20 7 miembros conteniendo oxígeno, azufre y/o nitrógeno como he-
teroátomo, tales como furano, piridina, piperidina, morfolina,
tiomorfolina, pirrolidina, pirrol, picolina, pirazina, pirimi-
dina, triazina, piperazina o hexametenimina.

25 El sustituyente Y puede ser un grupo trifluormetilo
o un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo. Por razones econó-
micas y debido a su mayor disponibilidad, el cloro es el pre-
ferido como átomo de halógeno. X es un anión que forma sales
de diazonio estables, de los normalmente utilizados en el cam-
po de la diazotipia. La sal de diazonio puede estar en forma
30 de, por ejemplo, cloruro, sulfatohidrógeno, tetrafluoborato,
hexafluofosfato, sal doble con cloruro de cinc, sal doble con

1 cloruro de cadmio, sal doble con cloruro de estaño o similares

Los compuestos de benzodiazonio de esta invención son fácilmente asequibles debido a que los cicloalquilmercaptanos necesarios para su preparación se encuentran ahora en el mercado como productos comerciales.

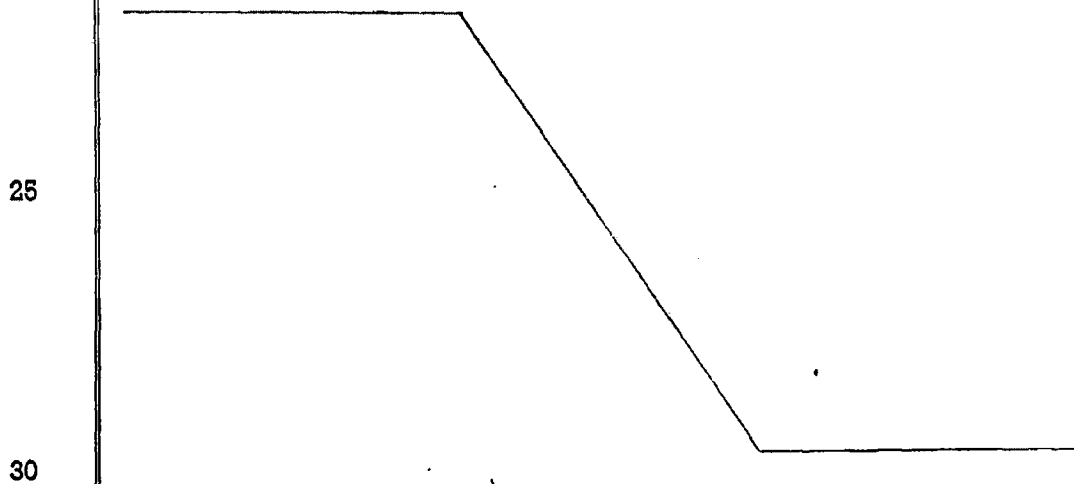
5 Los compuestos de benzodiazonio de la invención en los que Y es un átomo de halógeno, pueden prepararse por eterificación de 2-cloro-4-nitrofenol con un haluro de alquilo, aralquilo, o cicloalquilo. En lo que sigue, se describe la preparación haciendo referencia al compuesto alcoxi. El éter 2-cloro-4-nitrofenil-alquílico producido se reduce para formar el correspondiente derivado de anilina que después es acetilado, nitrado y de nuevo desacetilado. La 2-nitro-4-alcoxi-5-cloro-anilina resultante se hace reaccionar después con 10 un alquilmercaptano, un aralquilmercaptano o un cicloalquilmercaptano, para dar la 2-nitro-4-alcoxi-5-mercaptoanilina. Los cicloalquilmercaptanos pueden adquirirse de la Merck-Schuchardt (Darmstadt-München, Alemania).

20 Mediante una reacción de halogenación de Sandmeyer, el grupo amino primario es sustituido por un átomo de halógeno, formando así el 2-halo-4-mercapto-5-alcoxi-nitrobenzeno. Posteriormente, el grupo nitro es reducido para formar un grupo amino y el grupo amino es diazotado. De esta forma, se obtiene un cloruro de 2-halo-4-mercapto-5-alcoxi-benzodiazonio que puede ser separado en forma de sal doble con cloruro de cinc.

25 Los compuestos de esta invención que contienen un grupo trifluormetilo en la posición 2 respecto al grupo diazonio pueden prepararse a partir del 3-nitro-4-cloro-trifluormetil-benceno, siendo sustituido el átomo de cloro de este com- 30







1 puesto por un grupo alcoxi, aralcoxi o cicloalquilo y siendo
posteriormente reducido el grupo nitro para formar el grupo
amino. En lo que sigue, la preparación se describirá hacien-
do referencia al compuesto alcoxi. El 3-amino-4-alcoxi-tri-
5 fluormetil-benceno resultante es después tosilado para formar
el 3-tosilamino-4-alcoxi-trifluormetil-benceno y a continua-
ción es nitrado y posteriormente destosilado. En una reacción
de cloración Sandmeyer subsiguiente, se obtiene el 2-nitro-4-
10 alcoxi-5-cloro-trifluormetil-benceno que se hace reaccionar
con un alquilmercaptano, un cicloalquilmercaptano o un aral-
quilmercaptano para formar el 2-nitro-4-alcoxi-5-mercapto-tri-
fluormetil-benceno. Por reducción del grupo nitro y diazota-
ción, se obtiene el cloruro de 2-trifluormetil-4-mercapto-5-
15 alcoxi-benzodiazonio que puede separarse en forma de sal doble
con cloruro de cinc.

En la tabla siguiente se da una lista de compuestos
de benzodiazonio de esta invención. Los puntos de fusión indi-
cados en la tabla se refieren a los correspondientes compues-
tos nitro que son convertidos en los compuestos de diazonio
20 por reducción y posterior diazotación.



1

TABLA

Compues to núm.	R ₁	R ₂	Y	X	P.f.(°C)
5	-CH ₃		Cl	Cl ⁻ /ZnCl ₂ /2	108-109
	-C ₄ H ₉ (n)		Cl	Cl ⁻ /ZnCl ₂ /2	79-81
	-CH ₃		CF ₃	BF ₄ ⁻	73-74
10		-C ₄ H ₉ (n)	Cl	Cl ⁻ /ZnCl ₂ /2	84-85
	-CH ₂ - 		Cl	Cl ⁻ /ZnCl ₂ /2	109-110

10

15

El soporte del material de diazotipia manufacturado mediante los compuestos de esta invención puede ser opaco, por ejemplo puede estar formado por papel, tela, papeles revestidos o sustancias metálicas o bien puede ser translúcido, por ejemplo fabricado con papeles de calco revestidos o no revestidos o bien puede ser transparente, por ejemplo de filme de acilcelulosa, filme de poliéster o filme de policarbonato. Cuando la superficie del soporte es hidrófoba, como en el caso de los filmes plásticos, el compuesto de diazonio y los aditivos normalmente utilizados para los materiales de diazotipia son preferiblemente introducidos en una capa de filme hidrofílico producida sobre la superficie del soporte hidrófobo.

20

25

Se obtienen materiales de diazotipia de excelente calidad cuando se utilizan soportes transparentes, por ejemplo papel transparente natural, papel convertido en transparente, tela de calcar o filme de poliéster, que han sido provis-

30

1 tos de un revestimiento de un filme hidrofílico producido por
hidrólisis superficial de una capa de laca de éster de celulo-
sa o de éster polivinílico.

5 Cuando se utiliza un soporte transparente o por lo
menos translúcido, el material de diazotipia resultante es
especialmente adecuado para la producción de copias interme-
días.

10 Además del compuesto de diazonio de la invención
y posiblemente un copulador, la capa fotosensible del mate-
rial de diazotipia puede contener también los aditivos habi-
tuales, por ejemplo ácidos como el ácido cítrico, ácido tar-
tárico, ácido bórico o ácido sulfosalicílico; estabilizantes,
como ácido naftalen-1,3,6-trisulfónico y sus sales solubles
15 en agua; antioxidantes como la tiourea; sales metálicas como
el sulfato de aluminio; aglutinantes como gelatina, goma ará-
biga o resinas sintéticas; o dispersiones de sílice.

15 La invención es ilustrada mediante los siguientes
ejemplos, que no limitan su alcance:

EJEMPLO 1

20 Un papel de base blanco de fotoimpresión (80 g/m²)
se cubre con una primera capa de almidón de arroz y acetato
de polivinilo, se seca y después se recubre con una solución
de:

25 0,5 g de ácido cítrico
 0,2 g de goma arábica
 0,02 g de saponina
 4,0 g de sal sódica de ácido naftalen-1,3,6-tri-
 sulfónico y
30 1,55 g de la sal doble de cloruro de cinc de cloru-
 ro de 2-cloro-4-ciclohexil-mercapto-5-meto-

1 xi-benzodiazonio (compuesto nº 1 de la tabla)
en
100,0 ml de agua

y finalmente se seca de nuevo (Material A).

5 El material A, se expone, utilizando como original un dibujo en tinta india, y después se revela con una solución de

8,0 g de citrato trisódico

2,0 g de benzoato sódico

10 0,1 g de ácido cítrico

1,5 g de tiourea

0,5 g de floroglucinol y

0,2 g de la sal sódica del ácido isopropil-naftalen-sulfónico (como agente humectante) en

15 100,0 ml de agua.

La solución reveladora tiene un pH de 6,5 aproximadamente.

Por aplicación de la solución reguladora, se hace inmediatamente visible una copia con líneas oscuras de un color pardo tintado de violeta, que es sorprendentemente sólido a la luz.

20 Con fines comparativos, se prepara un Material B de la misma forma que el Material A, a excepción de que el compuesto de diazonio de esta invención se sustituye por una cantidad equimolecular de la sal doble de cloruro de cinc del cloruro de 2-(N-metil-N-etoxicarbonil-amino)-4-etil-mercapto-5-metoxi-benzodiazonio (compuesto conocido por la solicitud de patente alemana publicada nº 1.256.065) (Material B).

30 Cuando unas muestras no expuestas de Material A y

1 Material B se revelan con la solución reveladora antes men-
cionada, el Material A da una muestra de color pardo violeta
oscuro y el Material B una muestra de color negro tintado de
violeta, teniendo la Muestra A una densidad óptica de 1,15 y
5 la Muestra B una densidad óptica de 1,13. La densidad se mide
mediante un "Densímetro" 520 A (producto de la Photovolt Cor-
poration), empleando un filtro Wratten nº 61 de Kodak.

10 Para determinar su solidez a la luz las Muestras A
y B así producidas se exponen durante 96 horas a la luz emiti-
da por tubos incandescentes superactínicos del tipo "Philips
TLD 15 W/05" dispuestos a una distancia de 5 cm unos de otros
y de las muestras. Posteriormente se mide de nuevo la densi-
dad. La Muestra A tiene una densidad de 0,94 y la Muestra B
de 0,72. Esto significa que la pérdida de densidad es de
15 0,21 (o 18,3 %) en el caso de la Muestra A y de 0,41 (o
36,3 %) en el caso de la Muestra B. Por consiguiente, el Ma-
terial A de esta invención tiene una solidez a la luz que es
el doble de la solidez del Material B de la técnica anterior.

20 Los materiales que se preparan utilizando otros com-
puestos de esta invención poseen una solidez a la luz igual-
mente buena: en el caso del Material C, que se prepara de la
misma forma que el Material A, empleando una cantidad equimo-
lecular de la sal doble de cloruro de cinc del cloruro de 2-
25 cloro-4-ciclohexil-mercapto-5-n-butoxi-benzodiazonio (compues-
to nº 2 de la tabla), la densidad disminuye desde 1,25 hasta
1,04 al cabo de 96 horas de exposición, lo que representa una
pérdida de 0,21 o 16,8 %.

EJEMPLO 2

30 Un papel de base blanco de fotoimpresión, provisto
de una primera capa de almidón de arroz y acetato de polivi-

1 nilo se recubre con una solución de:

0,5 g de ácido cítrico

0,2 g de goma arábiga

0,02 g de saponina y

5 1,66 g de la sal doble de cloruro de cinc del cloruro de 2-cloro-4-n-butil-mercapto-5-ciclopentiloxi-benzodiazonio (compuesto nº 4 de la tabla) en

100,0 ml de agua

10 y después se seca (Material D).

Por exposición bajo un original, seguido de revelado con una solución de

0,6 g de floroglucinol

0,4 g de resorcinol

15 5,0 g de citrato trisódico

1,5 g de benzoato sódico

1,0 g de formiato sódico

1,0 g de tiourea y

20 0,1 g de la sal sódica del ácido alquilnaftalen-sulfónico (como agente humectante) en

100,0 ml de agua (el pH de la solución es aproximadamente 7,0), se producen copias con unas intensas líneas negras tintadas de violeta. El revelado transcurre muy rápidamente después de aplicada la solución reveladora.

25 De forma similar al Material D, se produce un Material E en el que el compuesto de diazonio de esta invención ha sido sustituido por una cantidad equimolecular de la sal doble de cloruro de cinc del cloruro de 2,5-dimetoxi-4-ciclohexilmercapto-benzodiazonio (un compuesto del tipo cono-

30

1 cido por el Informe Final Fiat 813, pág. 138) (Material E).

5 Con objeto de comparar sus velocidades de revelado, unas muestras no expuestas de Material D y Material E se revelan en condiciones totalmente idénticas: la solución reveladora antes descrita se aplica a 23°C en un aparato revelador (tipo Océ 305) que opera a velocidad constante. Quince segundos después de aplicar la solución reveladora, se interrumpe el proceso de revelado por exposición general de las muestras para destruir los compuestos de benzodiazonio. Una
10 segunda muestra de los materiales en comparación, Material D y Material E, se revela dos veces con objeto de alcanzar las densidades máximas de estos materiales.

15 El porcentaje de la densidad máxima alcanzado 15 segundos después de la aplicación de la solución reveladora se utiliza como medida de la velocidad de revelado. En el caso del Material D, este porcentaje es del 98 % (densidad de 1,18 al cabo de 15 segundos, densidad máxima: 1,20) y en el caso del Material E es solamente del 77 % (densidad de 0,93
20 al cabo de 15 segundos, densidad máxima: 1,21). Esto significa que el Material D de esta invención se revela mucho más rápidamente que el Material E de la técnica anterior.

25 Se consiguen unas velocidades de revelado comparables cuando se utilizan otros compuestos de esta invención. Cuando se emplea la sal doble de cloruro de cinc del cloruro de 2-cloro-4-ciclohexil-mercapto-5-benciloxi-benzodiazonio (compuesto nº 5 de la tabla), se alcanza el 96,5 % de la densidad máxima al cabo de 15 segundos y cuando se utiliza la
30 sal doble de cloruro de cinc del cloruro de 2-cloro-4-ciclohexilmercapto-5-n-butoxi-benzodiazonio (compuesto nº 2 de la tabla), se llega incluso al 97 % de la densidad máxima al ca-

1 bo de 15 segundos.

EJEMPLO 3

5 Un papel transparente natural se cubre con una laca de acetilcelulosa y después una delgada capa superficial se somete a desacidación por tratamiento con una solución metanólica de hidróxido potásico. La capa superficial hidrolífica resultante es después sensibilizada por aplicación de una solución de

- 10 0,5 g de ácido cítrico
0,1 g de saponina
1,0 g de sulfato de aluminio y
3,2 g de la sal doble de cloruro de cinc del cloruro de 2-cloro-4-cicloheptismercaptop-5-metoxi-benzodiazonio (compuesto n^o 1 de la tabla) en
15 10,0 ml de isopropanol y
90,0 ml de agua.

(Materia F)

20 Después de secar, el material es expuesto en forma de imagen y a continuación revelado con la solución reveladora descrita en el Ejemplo 2. Se obtiene una copia del original en líneas oscuras de color violeta parduzco sobre un fondo transparente, que es muy adecuada para uso como copia intermedia a partir de la cual pueden producirse nuevos
25 fotoimpresos, debido a que los colorantes son muy sólidos a la luz y absorben con mucha eficacia la luz actínica.

En resumen, el 1^o Certificado de Adición que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

30

1

REIVINDICACIONES

1. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 415.343 por: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE UN MATERIAL DE DIAZOTIPIA DE UN SOLO COMPONENTE, cuyas mejoras se caracterizan porque de los grupos

5

R_1 y R_2 , uno es un grupo cicloalquilo mientras que el otro es un grupo alquilo, aralquilo o cicloalquilo y porque n es 1.

10

2. Mejoras según la Reivindicación 1, caracterizadas porque R_1 y R_2 son grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, grupos aralquilo de 7 a 10 átomos de carbono o grupos cicloalquilo de 5 a 7 átomos de carbono.

15

3. Mejoras de acuerdo con las Reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas porque Y es cloro o el grupo trifluorometilo.

20

4. Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque dicho material de diazotipia constituido por un soporte y una capa fotosensible, contiene como sustancia fotosensible, por lo menos un compuesto de benzo-diazonio de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3.

25

5. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque dicho material de diazotipia contiene como sustancia fotosensible, por lo menos un compuesto de benzo-diazonio de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3.

30

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer el primer certificado de adición que se solicita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE -

1 PRINCIPAL Nº 415.343 por: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDI-
DIMIENTO PARA LA ELABORACION DE UN MATERIAL DE DIAZOTIPIA
DE UN SOLO COMPONENTE.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado -
en la presente memoria descriptiva que consta de quince pá-
ginas mecanografiadas.

Madrid, 24 noviembre 1.973

BERNARDO UNGRIA

I.P.



10

15

20

25

30