

424 674

27 MAR 1975



F.C. 26-12-75

Int. Cl.<sup>2</sup> G03C

PATENTE  
DE  
INVENCIÓN

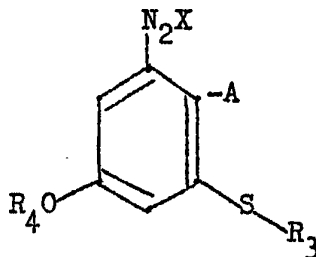
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN MATERIAL DIAZO TIPICO", a favor de la firma suiza MULTITEC A.G., residente en Wankdorffeldstrasse 66 3014 Bern (Kanton Bern, Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un material para diazotipia que se caracteriza por contener un nuevo compuesto 2-substituyente-3-tio-5-alcoxibencen-diazonio, de la fórmula

5.



(I)

en la que

10.

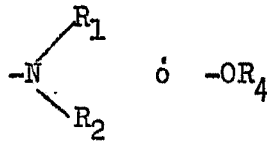
X

significa un anión;

424674



A significa el grupo



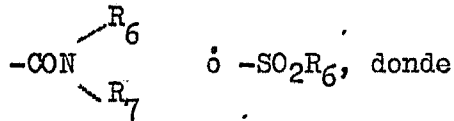
5.

donde

$R_1$  significa hidrógeno, un radical alquílico con 1 a 8 átomos de carbono, un radical sustituido de fenilo, cicloalquilo o aralquilo o un radical heterocíclico,

10.

$R_2$  significa un radical alquílico con 1 a 8 átomos de carbono, un grupo  $-COOR$  o un grupo de



15.

$R_5$  significa hidrógeno, un radical alquílico con 1 a 8 átomos de carbono, un radical cicloalquílico, arílico, aralquílico o alquilarílico o un radical heterocíclico y

$R_6$  y  $R_7$ , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, un radical hidroxílico, alcoxi-lico o alquílico con 1 a 4 átomos de carbono o un radical fenílico;

20.

$R_1$  y  $R_2$  son, junto con el nitrógeno, eventualmente un grupo de morfolino o un grupo de metil-sustituido de morfolino, pirrolidino o piperidino;

25.

$R_3$  es un radical alquílico con 1 a 8 átomos de carbono, un radical de aralquilo, alcoxiarilo, halogenarilo, alcoxialquilo o cicloalquilo o

424674

27 MAR.



un radical heterocíclico;

y

$R_4$  es un radical alquílico (eventualmente, un radical de alquilo inferior ramificado),

5. cicloalquílico o aralquílico.

Dicho compuesto de diazonio se prepara con ventaja, en el material para diazotipia, en forma de sus sales (como cloruros, nitratos, oxalatos o sulfatos) y en particular en forma de sus sales dobles de cloruro metálico (como, por ejemplo, clorozincato, cloroestannato o boro-fluoruro de cloruro de diazonio o similares) y se emplea preferentemente en material diazotípico de un solo componente.

10.

Se ha demostrado que el compuesto de diazonio de la fórmula I presenta, comparado con los compuestos de diazonio ya conocidos que se emplean en los materiales para diazotipia, propiedades superiores, por ejemplo de capacidad de almacenamiento, solubilidad y sensibilidad a la luz.

15.

Como se sabe, un material diazotípico de un solo componente está constituido por un soporte de forma plana (como, por ejemplo, papel, transparente u opaco, lámina de plástico, diáfana o mateada, o también placa de aluminio), recubierto de una capa fotosensible. La capa contiene una o más sales de diazonio sensibles a la luz y aditivos estabilizadores (como ácido tartárico, bórico o cítrico, sulfato de aluminio u otras sales ácidas).

20.

25.

El material diazotípico se expone selectivamente bajo un original diáfano y a continuación se pone en con -



- tacto con un líquido revelador acuoso y tamponado que contiene copulantes. En las partes del material diazotípico no afectadas por la luz se origina la imagen cuando el compuesto de diazonio no destruido se copula con el copulante contenido en la solución reveladora, formando un colorante azoico insoluble en agua. La solución reveladora contiene uno o más componentes de copulación de reacción muy activa (como, por ejemplo, floroglucina, resorcina, anilida acetoacética, etc.), un sistema tampón, que permite mantener el pH deseado y se compone de sales amortiguadoras (como, por ejemplo, sales amónicas, alcalinotérreas o alcalinometálicas de ácido acético, cítrico, fórmico, adípico, maleico, fosfórico, bórico o carbónico) y, o bien álcalis (como hidróxido de sodio, de litio o de potasio), si el revelador ha de estar ajustado a punto de alcalinidad, o bien ácidos (como, por ejemplo, ácido tartárico, cítrico o benzoico), si el revelador ha de estar ajustado a punto neutro o débilmente ácido. Como otros aditivos más contiene un humectante (como, por ejemplo, sulfonato de isopropilnaftalina) y eventualmente también un antioxidante (como, por ejemplo, sulfonato de hidroquinona).
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Al principio se empleaban únicamente reveladores alcalinos. Pero más tarde éstos han sido reemplazados cada vez más por los reveladores neutros y los débilmente alcalinos. El motivo de este cambio es la sensibilidad a la oxidación que tiene en campo alcalino el copulante más empleado, la floroglucina, que hace que las soluciones reveladoras sean inestables y los papeles revelados se vuelvan amarillos muy rápidamente. Sin embargo, la mayoría de las sales de

25.

424674

- 5 -

27 MA



diazonio convencionales copulan demasiado despacio o no copulan en absoluto con los copuladores mencionados antes, en campo neutro o débilmente ácido, por lo cual han debido prepararse nuevos compuestos de diazonio muy activos en la copulación.

5.

En la literatura profesional y de patentes se han descrito varios de tales compuestos de diazonio sensibles a la luz, pero muy pocos de ellos han resultado utilizables en la práctica. Los compuestos de diazonio más empleados en la tecnología del material diazotípico de un solo componente, que se revela de preferencia en campo neutro o débilmente ácido, son las sales de diazonio estabilizadas del 2,5-dialcoxi-4-tioarilbenceno y del 2-amino-4-tioaril-5-alcoxibenceno.

10.

15.

El material diazotípico de un solo componente que esta sensibilizado con los compuestos de diazonio citados primeramente da copias con formación de colorante azoico negro cuando se le expone fotográficamente y se le revela con revelador de floroglucina débilmente ácido. Pero los colorantes azoicos formados tienen poca absorción para las radiaciones del ultravioleta del espectro. Esto hace que las copias sobre materiales diazotípicos diáfanos que estén sensibilizados con dichos compuestos de diazonio sean poco aptas para emplearlas como las llamadas "copias intermedias" o "calcos intermedios", de los que pueden sacarse otras copias más. Otros inconvenientes de las sales de 2,5-dialcoxi-4-tioarilbenzodiazonio son la mediocre sensibilidad a la luz y una capacidad de revelado bastante lenta.

20.

25.



El segundo grupo citado de compuestos de diazonio, del tipo de las sales de 2-amino-4-tioaril-5-alcoxi-bencen-diazonio, descritas en la patente suiza 448,734, constituyen un perfeccionamiento en el campo de las sales

5. de diazonio de copulación débilmente ácida o, respectivamente neutra. Pero el material diazotípico sensibilizado con dichas sales de diazonio tiene ciertas desventajas. Comparado con los materiales diazotípicos que están sensibilizados con compuestos de diazonio del primer grupo citado,
10. este material tiene menos capacidad de almacenamiento. La capacidad de almacenamiento del material heliográfico no expuesto es una propiedad importante para el material diazotípico y la mejora de esta propiedad es una meta constante de la química y la tecnología diazoicas.

15. Los nuevos compuestos de diazonio contenidos en el material diazotípico según el invento que aquí se expone presentan sorprendentemente ventajas importantes sobre los compuestos isoméricos conocidos. La posición meta del radical tioarílico respecto al grupo diazoico aumenta considerablemente la estabilidad de estos compuestos, por lo
20. cual el material diazotípico sensibilizado con estas sales de diazonio tiene muy buena capacidad de almacenamiento.

25. Estos nuevos compuestos de diazonio presentan al mismo tiempo muy buena solubilidad, lo cual permite también hacer más concentrada la solución de revestimiento, por lo que se consigue mayor densidad actínica todavía del material del calco intermedio. El empleo de estos nuevos compuestos de diazonio no está limitado únicamente a la prepa-

424674

27



ración de material diazotípico de un solo componente para revelar en campo alcalino, neutro o débilmente ácido.

5. Ciertamente se han dado a conocer hace poco, por la OS alemana 2.130.481, compuestos de diazonio que presentan un grupo sulfuroso en posición meta respecto al grupo diazoico; pero estos compuestos, especialmente por la presencia de un grupo amínico terciario en posición para respecto al grupo de diazonio, se diferencian de los compuestos de diazonio de la fórmula I conformes al invento aquí expuesto. Además, el procedimiento de preparación es notablemente distinto.

15. Los nuevos compuestos de diazonio sensibles a la luz pueden también hallar empleo en el material diazotípico llamado "de dos componentes". Este material se distingue del material de un solo componente que se ha descrito por estar incorporados en la capa fotosensible del material heliográfico, además de los aditivos para la estabilización, ambos componentes generadores de colorante azoico, a saber, la sal de diazonio y el copulador.
20. Después de la exposición fotográfica, este material de dos componentes se revela por medio de un agente gaseoso, líquido o que en caliente dé reacción alcalina. Este material neutraliza los componentes de estabilización ácidos de la capa fotosensible del material diazotípico, por lo
25. cual la reacción de copulación puede efectuarse inmediatamente. No obstante, a causa de la gran actividad de copulación de los nuevos compuestos de diazonio, la elección de los componentes de copulación en los materiales diazotípicos de dos componentes está limitada sólo a los copula-

424074

27

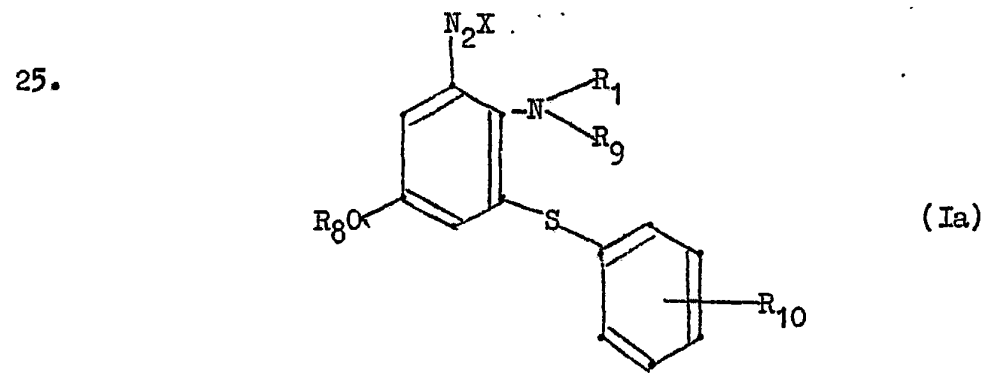


dores de copulación lenta. Como ejemplos de tales copuladores cabe citar la etanolamida de ácido beta-resorcílico, el ácido 2-hidroxinaftalin-3,6-di-sulfónico y el 7'-hidroxinafto-1',2',4,5-imidazol.

- 5. Como agente alcalino de revelado puede emplearse vapor de amoníaco en el procedimiento llamado "seco" o "al amoníaco", eventualmente los agentes que dan en caliente reacción alcalina si se actúa por el procedimiento termo-diazoico o las mezclas de aminas orgánicas bajas con glicoles en el procedimiento llamado "Pressure-diazo" o "DP".

- 10. Los nuevos compuestos de diazpnio, son, a causa de su alta actividad de copulación, utilizables preferentemente para la sensibilización de material diazotípico de un solo componente. Al ser revelado con los reveladores de flo roglucina débilmente ácidos que son corrientes, este material diazotípico da copias con imágenes de colorante azoico sólidas a la luz, de color rojo oscuro hasta pardo; y con los reveladores de floroglucina débilmente alcalinos, copias con imagenes de colorante azoico sólidas a la luz, de color claro, rojoanaranjadas hasta pardas.

Superioridad especial de las propiedades descritas antes demuestran, en el material diazotípico conforme a este invento, los compuestos de la fórmula Ia



424674

27



en la que

X significa un anión;

R<sub>1</sub> y R<sub>8</sub> independientemente uno de otro, significan metilo, etilo, isopropilo, n-butilo o beta-metoxietilo;

5.

R<sub>9</sub> significa carboximetilo, carboxietilo, carboxifenilo o carboxialquilfenilo;

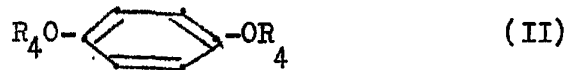
y

R<sub>10</sub> significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, alcoxilo o fenilo.

10.

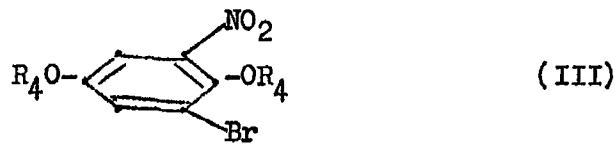
Los nuevos compuestos de diazonio de la fórmula I contenidos en el material diazotípico de este invento pueden prepararse nitrando primeramente un compuesto de la fórmula II

15.



y luego halogenándolo (de preferencia, bromándolo), con lo cual se origina un compuesto de la fórmula III

20.

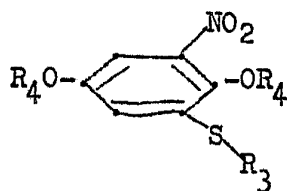


25. haciendo reaccionar este compuesto con un tiocompuesto de la fórmula HS-R<sub>3</sub>, para formar el compuesto de la fórmula IV

27 MAR 1972



424674



5. reduciendo luego el grupo 1-nitro y diazoando el compuesto 1-amínico resultante.

En el compuesto de la fórmula IV, sin embargo, es posible también tratar bajo presión el grupo  $-OR_4-$ , situado en la posición 2, con una amina  $NH_2-R_1$ , lo que introduce el grupo  $-NHR_1$  en la posición 2; este grupo puede luego ser acilado. A este tratamiento pueden seguir más tarde la reducción del grupo nitro y la diazoación citada antes.

10. Variando el procedimiento que se ha explicado antes (por ejemplo, variando la presión, la cantidad de los componentes intermedios, el tiempo de reacción u otros parámetros), los compuestos deseados de la fórmula I, y preferentemente los de la fórmula Ia, pueden obtenerse con excelente rendimiento. El material diazotípico de un solo componente sensibilizado con estas sales de diazonio, apto para revelar en neutralidad y por vía húmeda, puede dar trazos de color pardo violado hasta negro profundo.

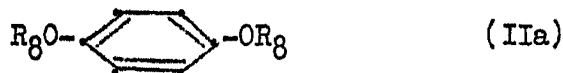
15. El compuesto de la fórmula Ia definido antes que se halla preferentemente en el material diazotípico conforme a este invento se obtiene con ventaja nitrando primeramente el éter dialquílico de hidroquinona según la fórmula IIa

20.

25.

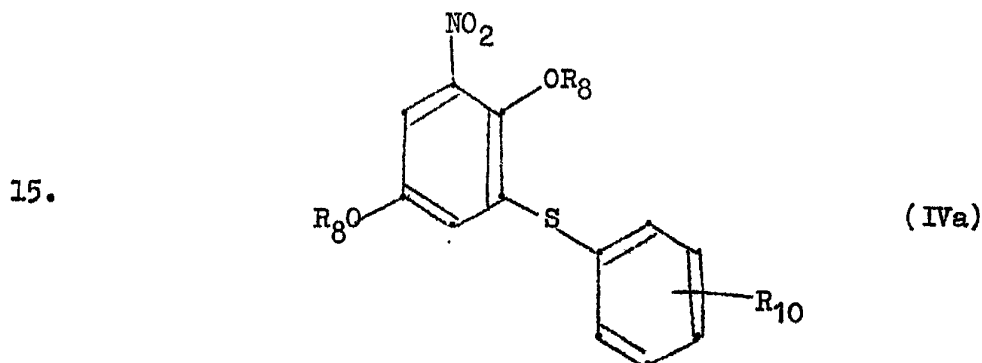


424674



donde

5.  $R_8$  significa metilo, etilo, isopropilo, n-butilo o beta-metoxietilo, halogenándolo (de preferencia, bromándolo) luego y tratándolo a continuación con p-tiocresol en medio alcalino. Pueden emplearse también otros tiofenoles y tionaftenos sustituidos.
10. Luego se hace reaccionar el compuesto 2,5-dialcoxi-3-alkuilfeniltio-nitrobenceno, de la fórmula IVA



donde

20.  $R_8$  y  $R_{10}$  son los substituyentes que se han mencionado antes, bajo presión, entre 80 y 150° C y durante 1 a 20 horas (de preferencia, a 120° durante unas 3 horas), con metilamina o etilamina (por lo general, con alquilamina) acuosa o alcohólica, lo que hace que el grupo alcoxílico que se halla en la posición orto reaccione pasando a grupo nitro. El producto de la reacción, 2-alkuilamino-3-alkuilfeniltio-5-alkoxi-nitrobenceno, se hace reaccionar con agentes de acilación (como anhídrido acético o cloruro de bencilo) o
- 25.

424674

27



con compuestos de cloro activos (como cloruro de bencilo, ácido cloroacético, éster etílico de ácido cloroacético, éster etílico de ácido clorofórmico, éster metílico de ácido clorofórmico o éster bencilico de ácido clorofórmico)

5. en presencia de compuestos alcalinos o alcalinotérreos (de preferencia, óxido de magnesio y otros óxidos, hidróxidos y carbonatos de metal aceptores de ácido). Se reduce catalíticamente el 2-N-alcoxicarbonil-N-alquilamino-3-alquilfeniltio-5-alcóxinitrobenceno obtenido, se diazoa el compuesto amínico de la manera ordinaria y se aísla, en forma de sal doble de cloruro de diazonio/cloruro de zinc, el producto final Ia.
- 10.

15. Como se ha indicado antes, el empleo de los nuevos compuestos de diazonio de la fórmula I, y en particular de los de la fórmula Ia, producidos preferentemente, proporciona en los materiales diazotípicos numerosas y superiores ventajas, igualmente descritas antes.

EJEMPLO 1

20. Se hidroliza superficialmente hasta unas 4 micras de profundidad una capa de acetato de celulosa de unos 20 g por m<sup>2</sup>, aplicada a papel natural transparente de unos 75 g por m<sup>2</sup>. Después de eliminar los agentes químicos de reacción alcalina empleados para la hidrólisis, se lava la capa con agua y se la sensibiliza con la solución de la composición siguiente :
- 25.

5 g de sal doble de cloruro de zinc/cloruro de 2-N-etoxicarbonil-N-metilamino-3-(4'-metil)-fenil-tio-5-metoxi-bencen-diazonio (véase más abajo, en la fórmula 5 y según el procedimiento que se describe más adelante).

424674

27 MAR



0,2 g de ácido bórico  
0,5 g de ácido tartárico  
35 cc de etanol (al 95%) y  
65 cc de agua (desalada).

5. Se excluye el exceso de solución aplicada y se seca el papel.

Se expone fotográficamente una hoja del material de calco diazotípico así preparado y se revela con un revelador "N" débilmente ácido. El revelador "N" es una solución de

10. 6 g de floroglucina  
4 g de resorcina  
140 g de formiato sódico  
14 g de benzoato sódico y  
1 g de sulfonato sódico de 2-etilhexanol en  
15. 1000 cc de agua.

El calco intermedio revelado muestra una imagen de colorante azoico de color pardo oscuro violado, con gran absorción para la luz ultravioleta.

20. La capacidad de revelado de este material diazotípico es excelente.

25. El material sin revelar fué sometido a la prueba de envejecimiento acelerado. Las condiciones de la prueba eran:  $50\% \pm 2\%$  de humedad relativa y  $50^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  de temperatura. De las hojas sometidas al envejecimiento se cortó cada 24 h. un trozo que se expuso con un original de ensayo y se reveló con el revelador "N". El material diazotípico que se ha revestido con la nueva sal de diazonio conforme a este invento se mantiene largo tiempo y conserva la alta densidad actínica

424674

27 MAR



del trazo de color. En copias obtenidas luego sobre material diazotípico opaco pudo valorarse exactamente la fuerza de cubrimiento y la transparencia del material diazotípico así guardado.

5.

EJEMPLO 2

Se pintó una película de acetato de celulosa con la solución de la composición siguiente :

50 cc de agua desalada

30 cc de alcohol isopropílico

10.

10 cc de alcohol n-butílico

5 cc de ácido fórmico

6 g de ácido sulfosalicílico

2 g de tiourea

1,5 g de etanolamida de ácido beta-resorcílico

15.

y

3,5 g de clorozincato de cloruro de 2-N-etoxicarbonil-N-metilamino-3-(4'-metil)-feniltio-5-metoxi-bencen-diazonio (preparado tal como se indica más abajo),

20.

se eliminó el exceso de solución y se secó. El papel diazotípico así pintado se expuso fotográficamente y se reveló en vapor de amoníaco. El calco intermedio revelado presentó una imagen de colorante azoico de color rojo púrpura intenso sobre fondo límpido e incoloro.

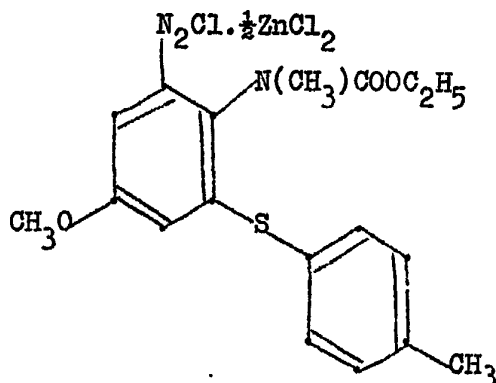
25.

El clorozincato de cloruro de 2-N-etoxicarbonil-N-metilamino-3-(4'-metil)-feniltio-5-metoxi-bencen-diazonio de la fórmula 5

424674

- 15 -

27 MAR



(5)

5.

contenido en el material diazotípico de los Ejemplos 1 y 2 puede prepararse de la manera siguiente :

10.

(Los puntos de fusión indicados para los compuestos están corregidos. Los índices  $R_f$  se refieren a un cromatograma de capa fina - placas listas DC (Merck nº 5724) - con empleo de tolueno como eluente. Los espectros infrarrojos se tomaron en bromuro potásico.

15.

Las partes son partes en peso y se refieren a los volúmenes como el gramo al centímetro cúbico).

20.

Se nitra dimetilhidroquinona en ácido acético glacial con ácido nítrico al 30% y se bromo el 2,5-dimetoxi-nitrobenceno en tetracloruro de carbono, a 40° C y con empleo de un catalizador metálico. Se lava neutramente la solución con abundancia de agua, se evapora en vacío y se disuelve el residuo en metanol caliente. El 2,5-dimetoxi-3-bromo-nitrobenceno cristaliza en forma de producto de color amarillo claro.

25.

Punto de fusión = 112° C.

Índice  $R_f$  = 0,70.

2 partes del 2,5-dimetoxi-3-bromo-nitro-benceno obtenido se tratan con 1 parte de tiocresol y 1 parte de carbonato sódico en 22 partes de una mezcla disolvente de etanol/agua 1:1. Se deja reaccionar la mezcla reaccional

424674

27 MA



a 60° C durante 8 horas, se filtra la suspensión en caliente, se descarga de tiocresol el residuo por medio de lejía diluida de sosa cáustica y se lava luego con agua en abundancia neutramente. Recristalizando el producto a par-

- 5. partir de etanol, se obtienen 1,4 partes de cristales amarillos de 2,5-dimetoxi-3-(4'-metil)-feniltio-nitrobenceno, de punto de fusión 119-120° C y  $R_f = 0,72$ .

Espectro infrarrojo en KBr:

- 730, 830, 1075, 1155  $cm^{-1}$  = fenilo 1,3,5-substituído
- 10. 1315, 1505  $cm^{-1}$  = arilo-NO<sub>2</sub>
- 2840  $cm^{-1}$  = -OCH<sub>3</sub>
- 2920  $cm^{-1}$  = -CH<sub>3</sub>
- 3020  $cm^{-1}$  = =CH(arilo)

- 15. Se deja reaccionar durante 3 horas 1 parte del 2,5-dimetoxi-3-(4'-metil)-feniltio-nitrobenceno con 0,5 partes de metilamina acuosa en 2 partes de dioxano, bajo presión y entre 100 y 120° C según la pureza del compuesto dimetoxílico. Se evapora la solución hasta sequedad, se recoge el residuo en metanol y se filtra el precipitado.

- 20. Recristalizando el producto bruto a partir de etanol/dioxano 2:1, se obtienen de 0,6 a 0,8 partes de cristales rojoanaranjados de 2-metilamino-3-(4'-metil)-feniltio-5-metoxi-nitrobenceno. Punto de fusión: 153° C; índice  $R_f = 0,48$ .

- 25. El 2-N-etoxicarbonil-N-metilamino-3-(4'-metil)-feniltio-5-metoxi-nitrobenceno se prepara de la manera siguiente: con agitación, se deja reaccionar a 70° C durante 16 horas 1 parte del 2-metilamino-3-(4'-metil)-feniltio-5-metoxi-nitrobenceno obtenido antes con 1 parte de éster

424674

27 MAR



- etilico de ácido clorofórmico y 0,4 partes de óxido de magnesio en 8 partes de benceno. Se filtra en caliente la mezcla reaccional, se concentra la solución y se recoge el residuo en 3,5 partes de etanol. Después del enfriamiento
5. de la solución se precipitan 1,1 partes de cristales amarillos, sensibles a la luz, con punto de fusión de 115° C. Índice  $R_p = 0,46$ .
- A. partir del compuesto nitro anterior, por hidrogenación catalítica con empleo de níquel de Raney en dioxano a la temperatura del ambiente se obtiene con rendimiento cuantitativo 2-N-metoxicarbonil-N-metilamino-3-(4'-metil)-feniltio-5-metoxi-anilina, en forma de agujas blancas, que funden a 142° C.
- 10.
- Se suspende 1 parte de la 2-N-etoxicarbonil-N-metilamino-3-(4'-metil)-feniltio-5-metoxi-anilina en 8 partes de agua helada, con adición de emulgente no ionógeno, se agrega 1 volumen de ácido clorhídrico concentrado y se diaza la suspensión blanca con 1,2 partes de solución de nitrito sódico al 25%, entre 3 y 5°. La suspensión
15. se disuelve tomando color amarillo. Con agitación enérgica, se instila en la solución diazoica una solución fría de  $\frac{1}{2}$  parte de cloruro de zinc,  $\frac{1}{2}$  parte de ácido clorhídrico concentrado y 1 parte de agua y luego se separa por succión el precipitado amarillo. Se disuelve el producto en
20. 40 partes de agua caliente, se filtra en caliente la solución y, agitando y refrigerando, se la vierte en una solución de cloruro de zinc y agua acidificada con ácido clorhídrico. Se separa por succión el producto, que se ha coagulado en copos amarillos, se exprime el producto de la
- 25.

424674

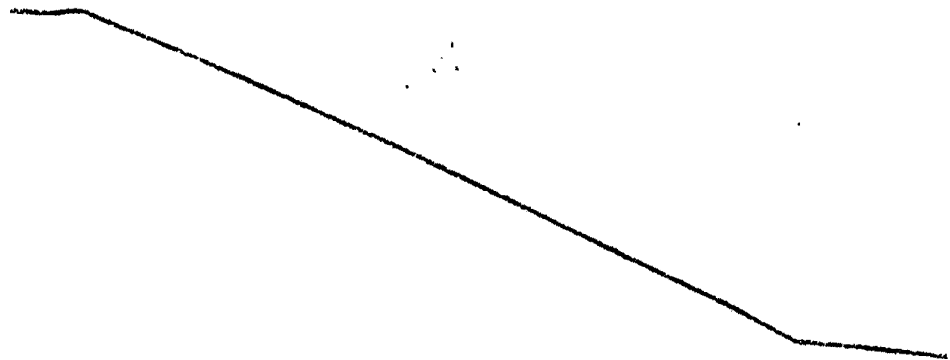


succión con una prensa de mano hasta sequedad casi completa y se le seca en vacío sobre cloruro de calcio. Resultan 1,2 partes de un producto verdiamarillo, de punto de fusión 141 a 142° C, con descomposición simultánea.

	<u>Análisis</u>	<u>Calculado</u>	<u>Hallado</u>
5.	C	46,79 %	46,6 %
	H	4,36 %	4,5 %
	N	9,09 %	9,0 %
	Cl total	15,35 %	15,3 %
10.	Zn	7,07 %	7,0 %
	Agua	—	1,6 %

Si se reemplaza el 1,4-dimetoxibenceno de partida por 1,4-dialcoxibenceno de la columna 2 de la tabla que sigue o respectivamente el éster etílico de ácido clorofórmico por los compuestos de la columna 3, manteniendo las mismas proporciones cuantitativas que se han indicado antes, se obtienen, procediendo de la misma manera, los productos señalados con los números 6 a 9 en la columna 4, con los puntos de descomposición que se indican en la columna 5.

La columna 1 muestra el número de la fórmula del compuesto de diazonio respectivo.



424674

27 MAR. 1972



TABLA 1

1	2	3	4	5
6		$\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$		135
7		$\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$		146
8		$\text{ClCOOCH}_3$		131
9		$\text{ClCOOCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4$		128

También estos compuestos de las fórmulas 6 a 9 mostraron en los materiales diazotípicos las ventajas superior-

424674

27 MA



res del compuesto de la fórmula 5 utilizado en los Ejemplos 1 y 2.

EJEMPLO 3

5. Se hidroliza superficialmente hasta unas 4 micras de profundidad una capa de acetato de celulosa de unos 20g por m<sup>2</sup>, aplicada sobre papel natural transparente de unos 75 g por m<sup>2</sup>. Después de lavar con agua para eliminar los agentes químicos de reacción alcalina empleados para la hidrólisis, se sensibiliza con la solución de la composición siguiente:
- 10.
- 70 cc de agua desalada
  - 30 cc de etanol (al 95%)
  - 1,5 g de disulfonato de 2,7-naftalina
  - 6 g de ácido sulfosalicílico
- 15.
- 1,5 g de etanolamida de ácido beta-resorcílico y
  - 3,5 g de sal doble de cloruro de zinc/cloruro de 2,5-dimetoxi-3-(4'-metil)-feniltiobencen-diazonio (fórmula 9).

20. Después de quitar el exceso y secar, se expone fotográficamente el material diazotípico y se le revela en una máquina Pressure Diazo (Admel Ltda., Weybridge, Inglaterra) con ayuda de un activador DP. Según la patente británica 1.143.702 (Addressograph-Multigraph, de Illinois, Estados Unidos), tal activador se compone, por ejemplo, de
25. 60% de monoetanolamina, 20% de hexilenglicol y 20% de agua. La copia intermedia revelada muestra una imagen de colorante azoico de color pardoanaranjado claro, con gran densidad actínica.

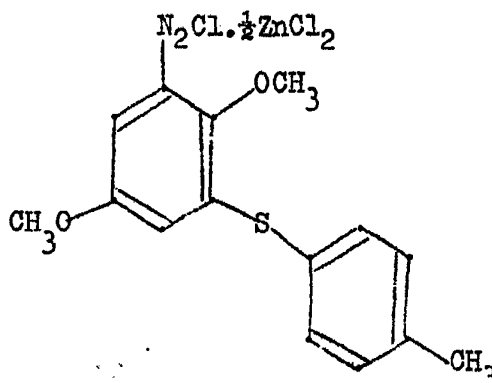
La sal de diazonio mencionada antes, de la fórmu-

424674



la 10

5.



(10)

10.

puede prepararse de la manera siguiente:

Partiendo de dimetilhidroquinona, se nitra ésta primeramente, procediendo de la manera descrita en el Ejemplo 2, y luego se la broma. El 2,3-dimetoxi-3-bromo-nitrobenzeno obtenido se hace reaccionar con tiocresol y el 2,5-

15.

-dimetoxi-3-(4'-metil)-feniltio-nitrobenzeno resultante se convierte cuantitativamente, por hidrogenación catalítica con empleo de níquel de Raney como catalizador, en dioxano y a la temperatura del ambiente, en 2,5-dimetoxi-3-(4'-metil)-feniltio-anilina. Esta cristaliza en forma de agujas

20.

blancas que funden a 155°C.

1 parte de la 2,5-dimetoxi-3-(4'-metil)-feniltio anilina se suspende en 10 partes de agua helada, con adición de un emulgente; se vierten en la suspensión 1,5 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y se diazoa a temperatura de 3 a 5°C, con 1,25 partes de solución de nitrito sódico al 25%, la suspensión de color violado claro. Esta se disuelve virando a verdeamarillo. Se procede entonces a instilar 2,5 partes de una solución de cloruro de zinc al 25%, que ha sido acidificada con ácido clorhídrico. La instila-

25.

27 MAR



- ción se efectúa con agitación intensa. Se separa por succión el precipitado pardo formado, se le disuelve en 30 partes de agua caliente, se filtra la solución en caliente y, agitando y refrigerando, se la vierte en una solución de cloruro de zinc en ácido clorhídrico. Se separa por succión el producto, que se ha coagulado en copos de color pardo-amarillo, y por medio de una prensa de mano se le exime de la mayor parte del líquido. Sigue el secado en vacío sobre cloruro de calcio. Rendimiento: 0,9 partes de sal doble de cloruro de zinc/diazonio, que presenta un punto de fusión de 152°C, con descomposición simultánea.

	Análisis	Calculado	Hallado
	C	46,08%	46,2%
15.	H	3,87%	3,9%
	N	7,17%	7,3%
	S	8,20%	8,3%
	Cl total	18,14%	17,8%
	Cl ionógeno	18,14%	17,8%
20.	H <sub>2</sub> O	-	0,96%
	Zn	8,36%	8,3%

#### EJEMPLO 4

- Se sensibiliza papel blanco de 80 g por m<sup>2</sup> con un líquido de la composición siguiente:

2 g de sal doble de cloruro de zinc/cloruro de 2,5-dimetoxi-3-(4'-metil)-feniltiobencen-diazonio  
0,5 g de ácido cítrico



0,8 g de sulfato de aluminio  
 3,5 cc de dispersión acuosa de acetato de polivinilo  
 (al 55%) y  
 100 cc de agua desalada.

5. Se elimina de la manera ordinaria el exceso de líquido y a continuación se seca el material, Se expone fotográficamente este papel heliográfico fotosensible y se le revela con un revelador "N" débilmente ácido. La copia revelada muestra una imagen negra de colorante azoico, que destaca con mucho contraste sobre el fondo blanco del papel.

10.

El modo de preparación de la sal de diazonio está descrito en el Ejemplo 3 y la composición del revelador se ha expuesto en el Ejemplo 1.

#### REIVINDICACIONES

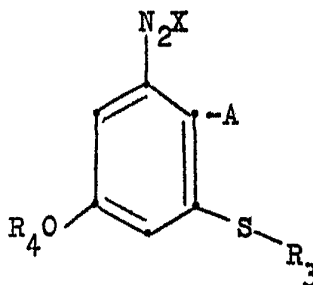
15.

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 4459/73 del 28 de marzo de 1973.

20.

1.- Procedimiento para la preparación de un material diazotípico, que comprende en su constitución un compuesto 2-substituyente-3-tio-5-alcóxibencen-diazonio, de la fórmula general

25.



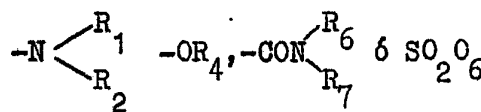
*Moz*



en la que

X significa un anión;

A significa el grupo



5. donde

$R_1$  significa hidrógeno, un radical alquílico con 1 a 8 átomos de carbono, un radical sustituido de fenilo, cicloalquilo o aralquilo o un radical heterocíclico,

10.  $R_2$  significa un radical alquílico con 1 a 8 átomos de carbono, o un grupo  $-COOR_5$

donde

$R_5$  significa hidrógeno, un radical alquílico con 1 a 8 átomos de carbono, un radical cicloalquílico, arílico, aralquílico o alquilarílico o un radical heterocíclico y

15.

$R_6$  y  $R_7$  independientemente uno de otro, representan hidrógeno, un radical hidroxílico, aloxílico o alquílico con 1 a 4 átomos de carbono o un radical fenílico;

20.

$R_1$  y  $R_2$  son, junto con el nitrógeno, eventualmente un grupo de morfolino o un grupo metil-sustituido de morfolino, pirrolidino o piperidino;

25.

$R_3$  es un radical alquílico con 1 a 8 átomos de carbono, un radical de aralquilo, alcoxiarilo, halogenarilo, alcoxialquilo o cicloalquilo o un radical heterocíclico;

y

$R_4$  es un radical alquílico (eventualmente, un radical

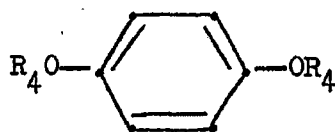
*Rg*



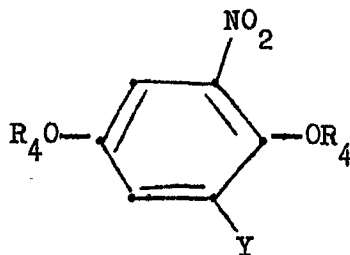
de alquilo inferior ramificado), cicloalquílico o aralquílico,

caracterizado porque, en una primera fase de su realización,

5. se somete a nitración y halogenación, de preferencia bromación, 1,4-dialcoxibenceno de la fórmula



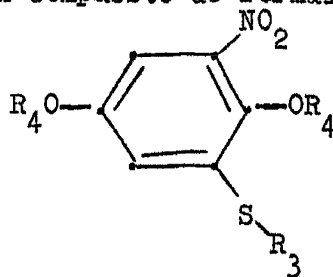
10. y, el compuesto resultante de la reacción, de fórmula



15.

en cuyas fórmulas  $R_4$  es como ya se ha definido e Y es halógeno, de preferencia bromo, se hace reaccionar con un tio-compuesto de fórmula  $HS-R_3$ , en que  $R_3$  ya se ha definido, para producir un compuesto de fórmula

20.



25.

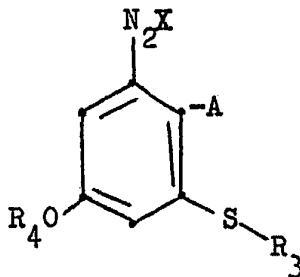
tratando opcionalmente el radical  $OR_4$  en posición 2 con una amina de fórmula  $H_2N-R_1$ , en que  $R_1$  es como ya se ha definido, y acilando opcionalmente el compuesto resultante, para reducir después el radical  $NO_2$  en posición 1 y diazoar el 1-amino compuesto resultante.

*(Handwritten signature or initials)*



2.- Procedimiento, según la reivindicación anterior, caracterizado porque, en una fase final del mismo, se disuelve en disolventes acuosos que contienen hidroxilo, el compuesto diazónico de fórmula

5.



10.

antes obtenido y, después de la incorporación de estabilizadores humectantes, se aplica sobre papel u hoja de plástico, opaco o intransparente, eventualmente prebarnizado, para constituir el material diazotípico.

15.

3.- Procedimiento para la preparación de un material diazotípico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 26 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 27 de Marzo 1974

P. a.

JAIMÉ ISERN

P. P.

Firmado: JOSE L. MORA

129