



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 8 0 1 1 4 3	10 A1
22	FECHA DE PRESENTACION 31 MAYO 1978		

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

FE. 16-11-79

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 78 16 953	31 de mayo de 1.978	FRANCIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B41M 5/12	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION MATERIAL DE REGISTRO

71 SOLICITANTE (S) LA CELLOPHANE

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 110, Bd. Haussmann, 75008 Paris, Francia.
--

72 INVENTOR (ES) Claude CEINTREY, Ing.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a materiales de registro de información ó de reproducción de documentos.

Más particularmente se refiere a materiales de registro ó de reproducción que comprenden una capa sensible que contiene en particular un compuesto cromógeno que puede reaccionar con un derivado fenólico, así como un derivado fenólico en forma de un producto complejo susceptible de descomponerse en un derivado fenólico que puede reaccionar con el compuesto cromógeno.

En la patente belga 849 049, se describen materiales de reprografía que comprenden un compuesto cromógeno, y un feniluretano procedimientos de realización de dichos materiales. Bajo la acción de una aportación de energía (calor ó puesta en contacto de un líquido ó de un gas), el feniluretano es descompuesto y se libera un fenol que reacciona con el compuesto cromógeno para dar origen a una traza coloreada.

Si se utilizan compuestos cromógenos fotosensibles resulta entonces posible realizar reproducciones de documentos por exposición a la luz a través de un original de un material que contiene cromógeno fotosensible y feniluretano, y después revelado por aportación de energía que permite liberar el fenol que reacciona entonces localmente con el cromógeno no destruido durante el aislamiento.

Igualmente se conoce por las patentes francesas números 2.368.736 y 2.368.737 capas sensibles diazoicas que comprenden un compuesto de diazonio, un precursor de un copulante capaz de transformarse en presencia de un ácido en un copulante activo y un progenitor de ácido fotosensible. La realización de dichas capas sensibles se efectúa con ayuda de una radiación ultravioleta que engendra ácido (pero que destruye igualmente el compuesto

de diazonio) el cual hace activo el copulante. Tras pasar por vapores amoniacales, el copulante reacciona a continuación con un compuesto de diazonio no descompuesto.

5 Dicho procedimiento y dicha capa sensible presentan numerosos inconvenientes: este material de diazotipia debe almacenarse al amparo completo de la luz diurna (que comprende rayos ultravioleta) para evitar hacer activo el copulante que reaccionará entonces de inmediato con la sal de diazonio próxima dado que el medio que le rodea es alcalino. Por consiguiente, el problema del almacenamiento prolongado de dicho material no queda resuelto. Además, dicho procedimiento no puede dar resultados satisfactorios dado que la exposición a la luz ultravioleta descompone igualmente la sal de diazonio.

10 Por consiguiente, ó bién el tiempo de exposición a la luz ultravioleta es muy corto, para evitar destruir demasiada sal de diazonio, en cuyo caso poco copulante se vuelve activo y la imagen no puede ser más que pálida, ó bién el tiempo de exposición es mayor y se destruyen mucha sal de diazonio y no queda casi ya para reaccionar con el copulante, lo que dá igualmente una imagen muy pálida. Además, es evidente que cuando el progenitor de ácido fotosensible es la propia sal de diazonio, no puede haber generalmente ácido más que en la medida de que exista destrucción de sal de diazonio. Por consiguiente, se vé en cualquier caso que este procedimiento está muy limitado y no puede dar lugar a imágenes muy coloreadas.

15 Además, en estas patentes se menciona que el fondo de la imagen es estabilizado por un aislamiento ultravioleta completo del material. Mal puede comprenderse la razón por la que en un caso el aislamiento ultravioleta permita obtener una imagen coloreada (sin destruir la sal de diazonio) mientras que en el

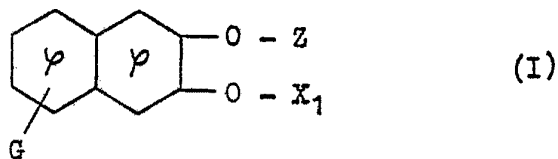
otro caso, el mismo aislamiento ultravioleta permite obtener una descomposición de la sal de diazonio sin engendrar un copulante activo. Esto es tanto menos probable que el aislamiento ultravioleta completo para estabilizar el fondo se efectúe tras pasar por vapores amoniacales de revelado de la imagen. Ahora
5 también, se sabe por experiencia que el amoniaco penetra en todo el material durante esta operación. Por consiguiente, durante el aislamiento ultravioleta total, las zonas de fondo estarán en un medio reaccional favorable para que se produzca una colocación. Todo esto además se confirma por los ejemplos de realización dados en la patente francesa nº 2.368.737 en la que muestra testigo (sin anhídrido de ácido) es la que corresponde a la información de la patente francesa nº 2.368.736.

Se comprueba además que, en este caso, las zonas imagen y las zonas de fondo tienen prácticamente la misma densidad óptica.
15

Dicho de otro modo, la imagen sobre la muestra testigo no es prácticamente visible.

Ahora se ha encontrado que algunos derivados del dihidroxi 2,3 naftaleno eran susceptibles de reaccionar con algunos compuestos cromógenos para dar origen a imágenes coloreadas.
20

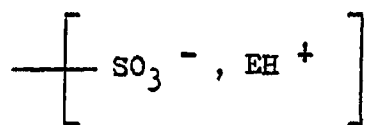
Los materiales de registro ó de reproducción según la invención se caracterizan porque el producto complejo se elige entre los derivados del dihidroxi 2,3 naftaleno de fórmula:
25



En la fórmula (I) G representa un átomo de hidrógeno,
30

un grupo sulfónico, un grupo sulfonato de amonio ó sulfonato de amina designado por G_1 y que tiene como fórmula global:

5



10

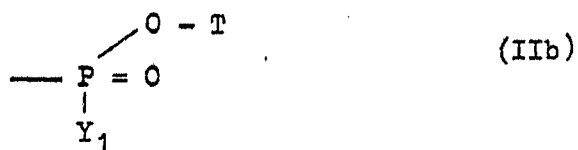
designando E amoniaco ó una amina aromática ó alifática primaria, secundaria ó terciaria. Preferentemente, E representa amoniaco, una monoamina alifática terciaria, una poliamina alifática terciaria. Los grupos llevados por el grupo de nitrógeno son grupos alquilo, hidroxialquilo ó alquileno que tienen a lo sumo 6 átomos de carbono. A título ilustrativo, se citará además del amoniaco, la trimetilamina, trietilamina, trietilenodiamina, hexametileno tetramina...

15

Cuando G representa un grupo sulfónico ó sulfonato, éste se aplica preferentemente en posición 6 del núcleo raftalé nico.

En la fórmula (I) Z representa un radical que tiene una de las fórmulas siguientes:

20



25

Cuando Z representa un radical de fórmula IIa, X_1 y A tienen uno de los significados siguientes:

- A constituye un radical R_3 , siendo éste ó bien un átomo de hidrógeno ó bien un radical hidrocarbonado cuya significación será dada más tarde. Cuando A representa un radical R_3 tal como anteriormente definido, X_1 constituye un radical trior-

30

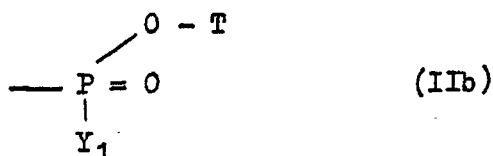
comprende a lo sumo cuatro átomos de carbono.

A título preferente, estos radicales R_1, R_2, R_3 representan un átomo de hidrógeno, un radical metilo, vinilo, clorometilo, cianoetilo, fenilo y toliilo. A título preferente G re-

5

n: representa un número entero igual a 1, 2 ó 3.

Z: representa además un radical IIb de fórmula:

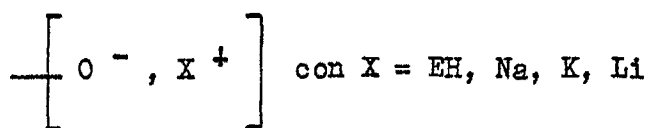


10

Sección I

En esta fórmula Y_1 constituye un radical OR, representando R un radical alquilo recto ó ramificado que tiene a lo sumo 8 átomos de carbono. El radical OR además del significado anterior, representa además un grupo que tiene como fórmula global:

15



20

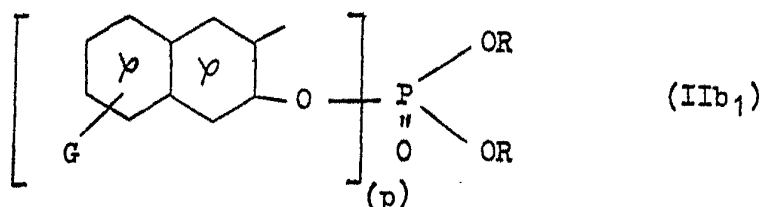
teniendo E el significado previamente dado.

Cuando Y_1 representa un radical OR tal como definido anteriormente, los otros radicales tienen el significado siguiente:

25

- T representa un radical R

- X_1 representa entonces el radical de fórmula:



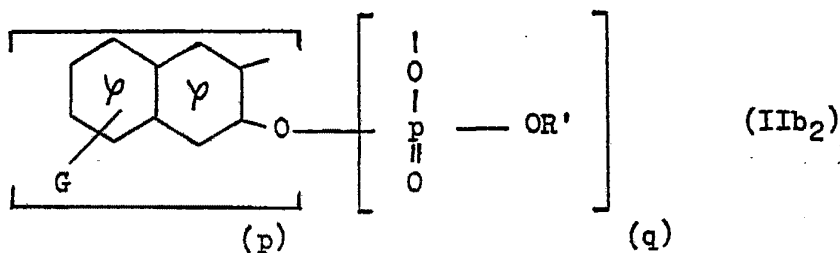
30

siendo p un número entero igual a 0, 1, 2 ó 3.

Si existen varios radicales G, son idénticos y representan ó bien un átomo de hidrógeno ó bien un grupo sulfónico ó sulfonato. Los radicales Or son obligatoriamente idénticos cuando uno de ellos representa un grupo $\left[\text{O}^-, \text{X}^+ \right]$. En esta situación G representa un átomo de hidrógeno ó un ó grupos sulfonato tal como anteriormente definido.

Sección II

El radical T representa además un radical R', siendo R' un átomo de hidrógeno o un radical R. Y₁ y X₁ representan entonces el radical divalente de fórmula:



siendo p un número igual a 0, 1, 2 ó 3, siendo q un número igual a 0 ó 1. Cuando q es igual a 1, los átomos de fósforo se unen mediante un átomo de oxígeno. Cuando p y q son ambos nulos X₁ y Y₁ constituyen el enlace valencial.

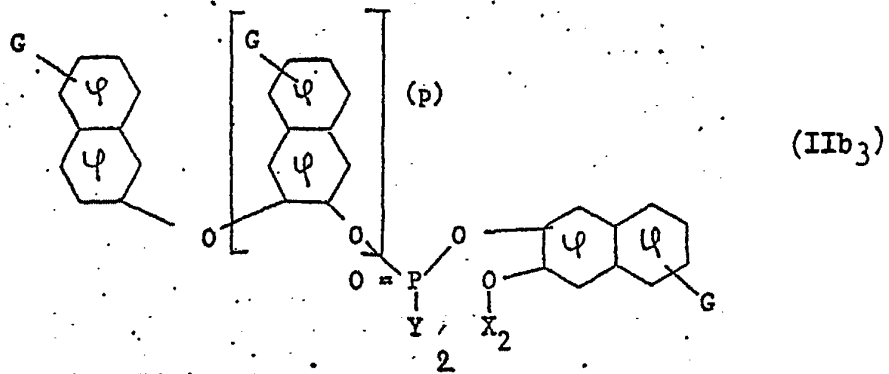
Si existen varios radicales G estos últimos son idénticos entre sí. Representan ó bien un átomo de hidrógeno ó bien un grupo sulfónico ó sulfonato.

Los radicales OR' son obligatoriamente idénticos cuando uno de ellos representa un grupo $\left[\text{O}^-, \text{X}^+ \right]$. En esta situación, G representa un átomo de hidrógeno ó un grupo sulfonato tal como anteriormente definido.

Sección III

T representa además un radical de fórmula:

5



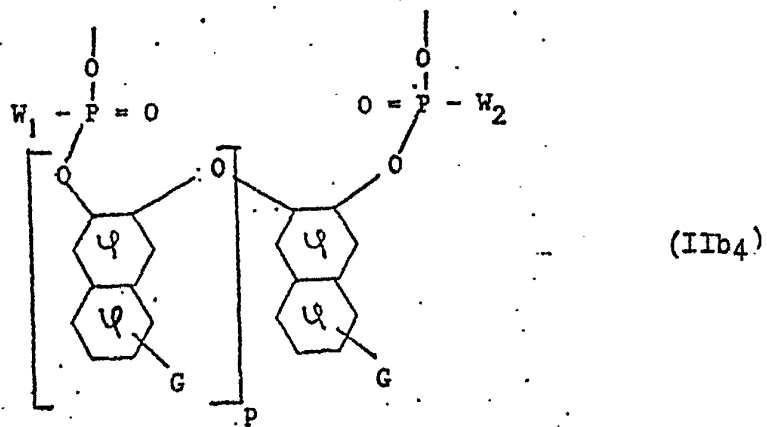
10

en la que los diferentes símbolos están ligados entre sí de una de las siguientes maneras:

15

- . X₂ e Y₂ constituyen en conjunto un enlace valencial.
- . Cuando X₂ e Y₂ constituyen en conjunto un enlace valencial, X₁ e Y₁ constituyen en conjunto un enlace valencial.
- . Y₁ e Y₂ constituyen en conjunto el radical:

20



25

en la que los símbolos W₁ e W₂ representan un enlace valencial respectivamente con los símbolos X₁ y X₂.

30

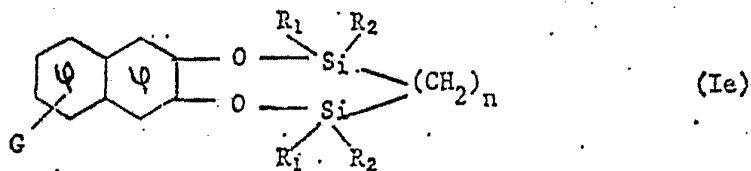
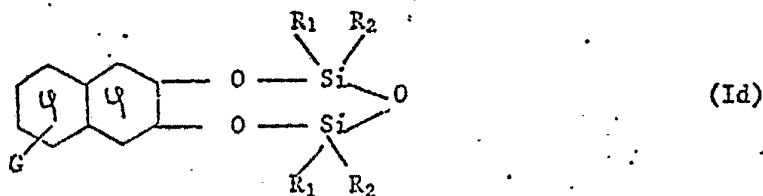
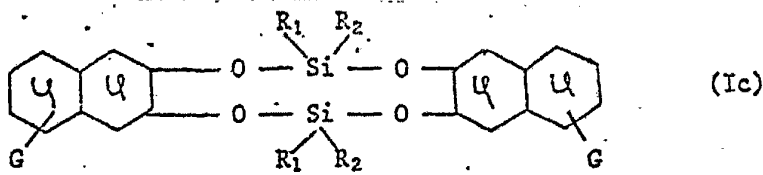
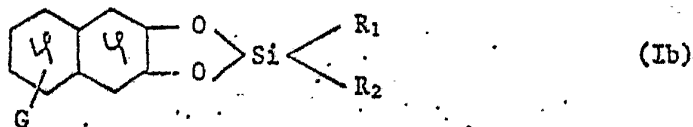
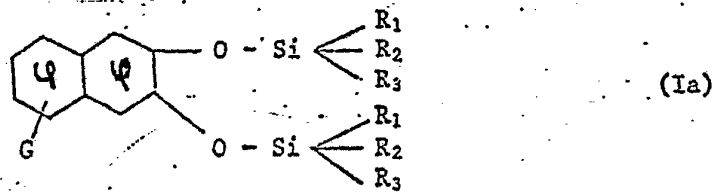
G representa ó bién un átomo de hidrógeno ó bién un grupo sulfónico ó sulfonato.

p es un número entero igual a 0, 1, 2 ó 3.

De un modo preferente para el conjunto de los derivados fosforados, G es un átomo de hidrógeno y R es un radical alquilo recto ó ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono ó un radical $[O^-, X^+]$ que cuando se trata de un radical oxiamonio es derivado de amoniaco o de mono ó poliamina alifática terciaria. Los números p y q son variables según las condiciones de obtención de los diferentes productos:

Derivados de la sílice de la invención

Quando los compuestos I son derivados de la sílice, éstos tienen como fórmula una de las fórmulas siguientes:



Si existe en la misma molécula dos radicales G, estos son idénticos.

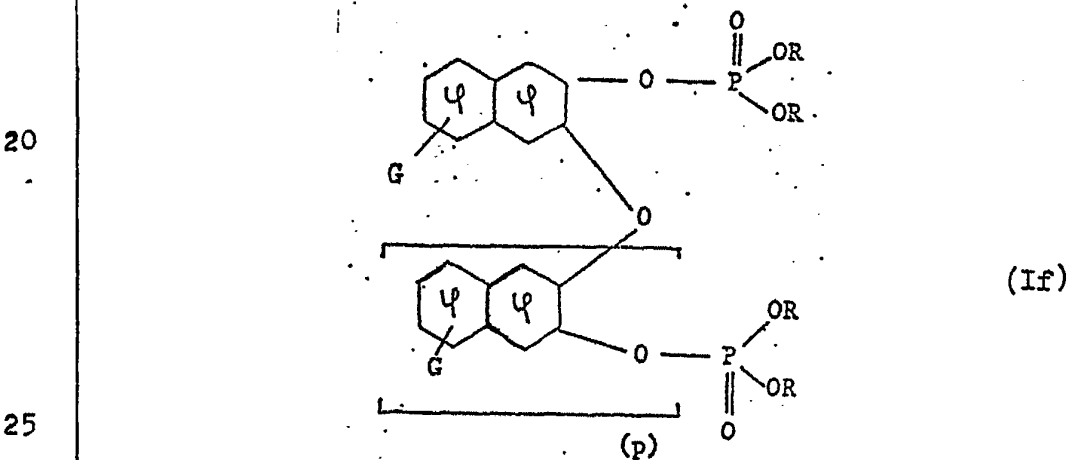
Como ya se ha dicho, los compuestos preferidos según la invención son aquellos en los que G es igual a H y donde los símbolos R₁, R₂, R₃ representan un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, vinilo, clorometilo, cianoetilo, fenilo y tolilo y donde n es un número entero igual a 1 ó 2. Entre estos últimos, se mencionará en particular los compuestos en los que R₁, R₂ y R₃ representan todos un grupo metilo.

10 Derivados fosforados de la invención

Los diversos compuestos fosforados pueden clasificarse en tres grupos según que se preparen a partir de compuestos fosforados simples que tienen 1, 2 ó 3 grupos reactivos.

Sección I

15 El primer grupo se obtiene a partir de compuestos fosforados que tienen un grupo reactivo. Los compuestos fosforados de la invención tienen entonces la fórmula (If) siguiente:



teniendo R el significado previamente dado (radical alquilo recto ó ramificado que tiene a lo sumo 8 átomos de carbono; ó radicales amonio), siendo p un número entero igual a 0, 1, 2 ó 3;

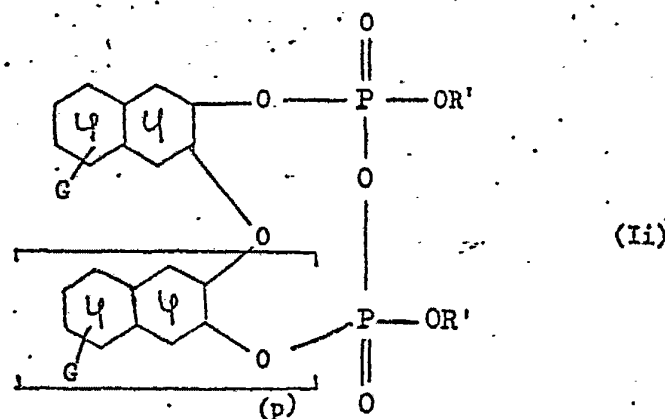
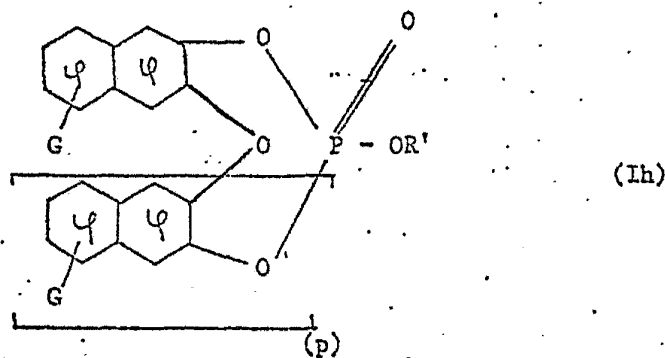
30 Teniendo G el significado anteriormente dado.

Si existen varios radicales G en la misma molécula son idénticos. Cuando OR es un grupo $\left[O^{-}, X^{+} \right]$, todos los grupos R son idénticos y los grupos G son átomos de hidrógeno ó radicales sulfonatos.

5 Los compuestos de fórmula (If) existen en general en forma de mezcla de productos que no difieren más que por el valor de p y por su repartición. Pueden separarse por cristalización. De modo preferente, R es un radical alquilo recto ó ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono ó un radical $\left[O^{-}, X^{+} \right]$.

Sección II

10 El segundo grupo de derivados fosforados es obtenido a partir de derivados fosforados difuncionales. Los compuestos fosforados según la invención, tienen entonces una de las fórmulas siguientes:

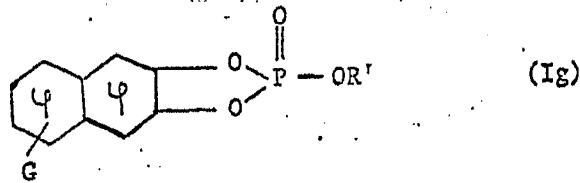


$p = 0, 1, 2 \text{ ó } 3$

siendo R' un átomo de hidrógeno ó que tiene el mismo significado que el radical R; teniendo G el significado anteriormente dado.

5 Cuando existe en la misma molécula varios radicales G, estos son idénticos. Cuando uno de los grupos OR' es un grupo $[O^-, X^+]$, todos los radicales R' son idénticos. Los radicales G son entonces átomos de hidrógeno ó radicales sulfonatos. En estas fórmulas, p y R' tienen el significado ya dado.

10 Cuando p es nulo, el compuesto organofosforado de fórmula (Ih) tiene como fórmula:

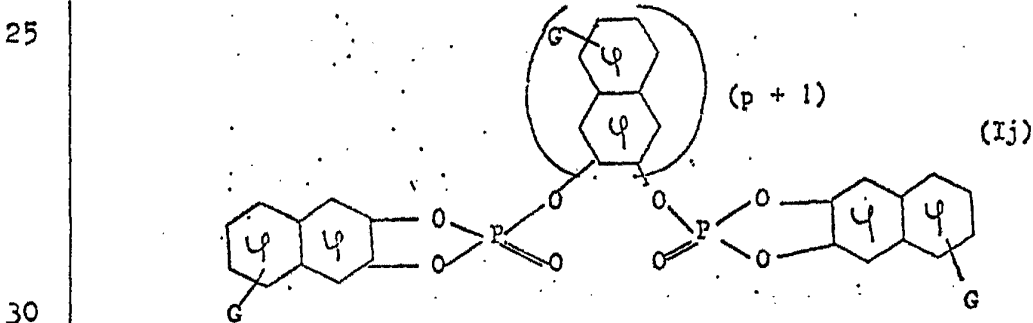


15 Los compuestos Ig, Ih e Ii existen en general en estado de mezcla en proporciones variables. Estos compuestos pueden separarse por cristalización.

20 En este grupo, se prefieren los compuestos en los que R representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo recto o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono ó un grupo $[O^-, X^+]$ tal como definido anteriormente.

Sección III

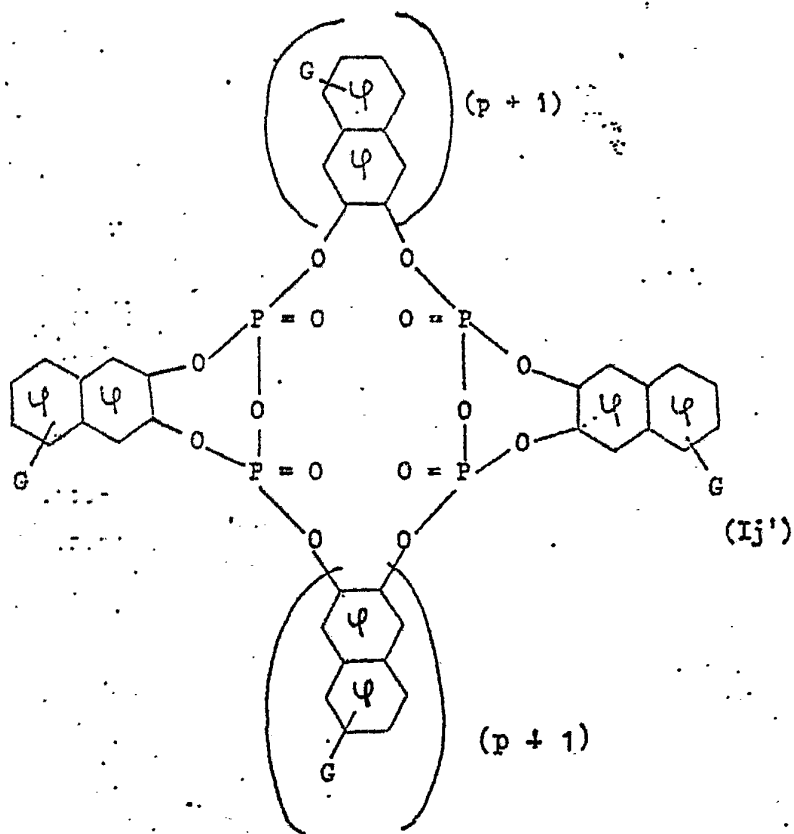
El tercer grupo de derivados fosforados es el obtenido a partir de los derivados fosforados trifuncionales. Estos compuestos tienen entonces una de las fórmulas:



5

10

15



20

siendo G un átomo de hidrógeno, un grupo sulfónico ó sulfonato;
los compuestos preferidos son los que corresponden a G = H y
p = 0.

25

En efecto se ha comprobado que los derivados del dihidroxi 2,3 naftaleno eran susceptibles de descomponerse bajo la acción de una aportación de energía térmica ó por puesta en contacto con algunos fluidos líquidos ó gaseosos y liberar así un fenol susceptible de reaccionar con el compuesto cromógeno.

30

Los compuestos cromógenos utilizables en las capas sensibles según la invención, son todos los productos cromógenos susceptibles de reaccionar con los fenoles.

A título preferente y de un modo no limitativo, se puede citar los espiropiranos indolínicos ó benzotiazólicos, los derivados del trifenilmetano, las sales férricas, las sales de diazonio, las sales de plata no fotosensibles, etc.

5 De un modo general, la relación en peso entre el compuesto cromógeno y el derivado del dihidroxi 2,3 naftaleno puede estar comprendida entre 0,01 y 10 pero preferentemente entre 0,05 y 3.

10 Las capas sensibles según la invención pueden contener igualmente, de un modo conocido de por sí, aglutinantes tales como alcoholes polivinílicos, ésteres polivinílicos, ésteres acrílicos, homo ó copolímeros a base de policloruro de vinilo, ó cualquier otro aglutinante conocido del experto.

15 Las capas sensibles según la invención, pueden descomponerse sobre cualquier soporte apropiado tal como papel, películas de materia plástica transparente ú opacas, vidrio, metales, etc. La puesta en práctica de las capas sensibles según la invención puede efectuarse de diferentes formas:

20 Un primer procedimiento consiste en descomponer el derivado del dihidroxi 2,3 naftaleno por aportación de energía térmica a fin de engendrar el dihidroxi 2,3 naftaleno que reacciona con el compuesto cromógeno utilizado para formar una traza coloreada.

25 Si el compuesto cromógeno es fotosensible (por ejemplo, un compuesto diazónico) se puede realizar la reproducción de un documento: tras el aislamiento a través de un original transparente, las zonas aisladas son modificadas (el compuesto diazónico es destruido).

30 Después de pasar por una máquina de revelado térmico, el dihidroxi 2,3 naftaleno es desbloqueado y reacciona localmen-

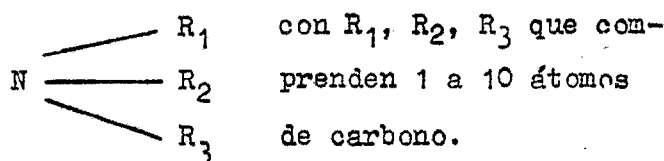
te con el compuesto cromógeno no destruido.

Si el compuesto cromógeno no es fotosensible, se puede ó bien sensibilizarlo con fotosensibilizadores y realizar así la reproducción de documentos, ó bien realizar un registro térmico con ayuda de una punta caliente que libera el dihidroxi 2,3 naftaleno que reacciona localmente con el compuesto cromógeno para formar una traza coloreada. (Evidentemente el registro térmico puede igualmente efectuarse con compuestos cromógenos fotosensibles, tales como los compuestos diazóticos).

En este procedimiento de revelado térmico, puede ser interesante disminuir la temperatura de desbloqueo del derivado del dihidroxi 2,3 naftaleno por incorporación en la capa sensible de un catalizador de descomposición del derivado.

Entre estos catalizadores, se puede citar de modo no limitativo:

- amoníaco,
- bases tales como sosa, potasa,
- aminas alifáticas y preferentemente aminas terciarias alifáticas de fórmula general:



- las poliaminas terciarias alifáticas cíclicas, tales como hexametileno tetramina, trietileno diamina,

- aminas hidroxiladas (ó amino-alcoholes) tales como por ejemplo, las mono, di ó trietanolamina, el 2-amino-1-butanol, el tri(hidroximetil) aminometano, etc....

- las sales de amonio orgánicas ó minerales tales como los carbonatos, acetatos, hidrocarbonatos, formiatos, oxalatos, benzoatos, etc....

- los derivados de la morfolina tales como morfolina, N-metilmorfolina, 2-6 dimetilmorfolina, N amino-etil morfolina, etc..

5 - productos ó pares de productos que producen amoniaco por calor y en particular:

. urea, tiourea así como sus derivados,

. sales de amonio descomponibles al calor tales como por ejemplo carbonato de amonio, benzoato de amonio, etc.

10 . pares de productos que por reacción al calor producen amoniaco tales como los pares de productos descritos en la patente francesa 1.403.004 (sal de amonio de ácido fuerte + compuesto metálico) ó tales como los pares de productos descritos en la patente francesa 1.418.156 (sal de ácido fuerte y de base débil + sal de ácido débil y de base fuerte).

15 De un modo general, la finalidad de los catalizadores de descomposición térmica anteriormente mencionados, es la de producir por calor una base ó un medio alcalino que favorezca la descomposición de los derivados del 2,3 dihidroxi naftaleno utilizados en la invención.

20 A la lista de productos citados anteriormente, se puede añadir de fórmula general, los productos que por reacción entre sí con el calor engendran una base, los productos que por acción del calor se descomponen y dan origen a una base, así como las mezclas de productos constituidos por una base y un ácido volátil en exceso que, por acción del calor liberan el ácido
25 volátil y dejan la base en la capa fotosensible.

30 A título no limitativo, se puede citar en particular los tricloroacetatos de sodio, potasio ó de amina (piperidina, amina terciaria, etanolamina), los formiatos de sodio, de amina, etc.

Como ácidos volátiles, se puede citar en particular los ácidos tricloroacético, fórmico, glicólico, malónico, láctico, etc.

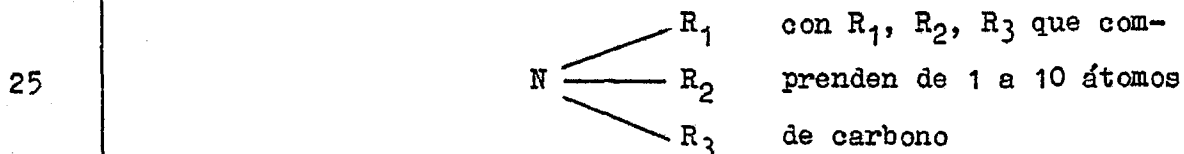
5 Para mayor detalle sobre estos productos y su utilización, se podrá hacer referencia a la patente francesa nº 1.249.913 y a su certificado de adición 78 619.

10 En el caso de registro térmico, este puede efectuarse con ayuda de una cabeza calentadora ó de cualquier otro medio conocido del experto; la traza coloreada aparece entonces allí donde el material ha sido calentado.

15 Otro procedimiento de realización de los materiales según la invención para permitir la reacción del compuesto cromógeno con el derivado del dihidroxi 2,3 naftaleno, consiste en poner un fluido en contacto con la capa sensible según la invención, permitiendo este fluido líquido ó gaseoso hacer aparecer una traza coloreada.

Entre los fluidos susceptibles de engendrar dicha reacción, se puede citar en particular, de fórmula no limitativa:

- 20
- amoniacó (gas) ó amoniacó (líquido),
 - las bases tales como sosa, potasa, etc..
 - las aminas alifáticas y preferentemente las aminas terciarias alifáticas de fórmula general:



- las poliaminas terciarias alifáticas cíclicas tales como por ejemplo hexametil tetramina, trietileno diamina, etc.

30 - las aminas hidroxiladas (ó amino-alcoholes) tales como por ejemplo las mono, di ó tri etanolamina, el 2-amino-1-bu

tanol, el tri(hidroximetil) aminometano, etc.

- las sales de amonio orgánicas ó minerales tales como los carbonatos, hidrocbonatos, formiatos, oxalatos, benzoes, etc.

5 - los derivados de la morfolina tales como la morfolina, la N-metil morfolina, 2-6 dimetilmorfolina, N-aminoetil morfolina, etc.

10 Es evidente que los fluidos en forma gaseosa solo se utilizan en reproducción, a fin de revelar el material previamente aislado según los procedimientos conocidos que salen del marco de la invención. Cuando el fluido está en forma líquida, es posible realizar registros sobre un material conforme a la invención con ayuda de una punta ó de un estilete "entintador" de tipo conocido, siendo substituida la tinta por el líquido de desbloqueo del derivado fenólico.

15 La realización de reproducciones con ayuda de un material según la invención puede efectuarse igualmente por revelado líquido. Podrá ser útil, a fin de acelerar la reacción y secar el material, calentar ligeramente éste a una temperatura superior a 40°C pero inferior a la temperatura de desbloqueo del fenol.

20 Una aplicación particularmente importante de la invención es la diazotipia en todas sus formas. En efecto se sabe, que los productos diazóticos reaccionan en particular con los copulantes fenólicos para engendrar trazas coloreadas. La reacción del compuesto diazoico y del copulante puede ser provocada ya sea por calor ó bien por vía semi-húmeda, ó bien por vía gaseosa con ayuda de amoniaco. Los materiales de diazotipia presentan todos el inconveniente de ser poco estables en el tiempo.

25

30 En efecto resulta difícil conservar materiales de diazotipia

más de tres meses en condiciones de almacenamiento habituales.
La invención aporta una mejora considerable a los materiales de diazotipia. Los materiales de diazotipia según la invención pueden sufrir un almacenamiento muy prolongado que puede alcanzar varios años.

En el caso particular de la diazotipia no es necesario utilizar un aglutinante para asociar el compuesto diazoico y el copulante.

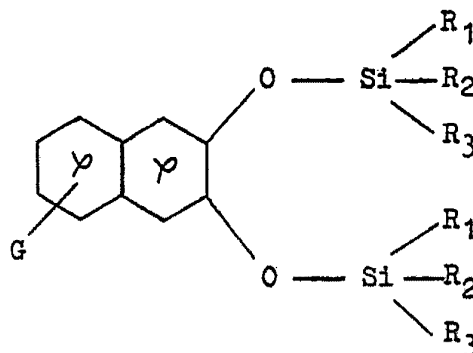
Los derivados del dihidroxi 2,3 naftaleno pueden prepararse de la siguiente forma:

Procedimiento de preparación de los éteres sililados

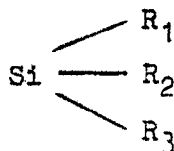
Los compuestos organosilícicos del naftaleno diol-2,3 corresponden a las fórmulas I y IIa pueden obtenerse según los procedimientos clásicos utilizados en química organosilícica.

Derivados sililados por los que G = H ó G = SO₃H

- Los éteres sililados de fórmula Ia:

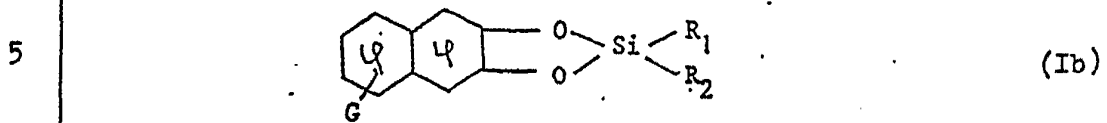


pueden obtenerse haciendo reaccionar en proporción sensiblemente estequiométrica y en un disolvente inerte anhidro el dihidroxi 2,3 naftaleno con un compuesto organosilícico que lleva un grupo triorganosililado.

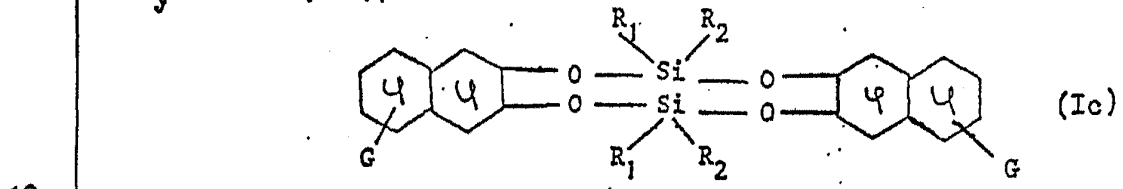


Se eligirá ventajosamente un clorosilano de fórmula $\text{Cl Si R}_1 \text{ R}_2 \text{ R}_3$.

- Los éteres sililados de fórmula Ib y Ic



y

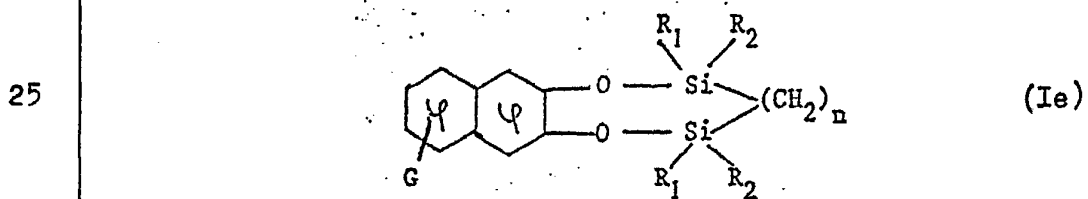
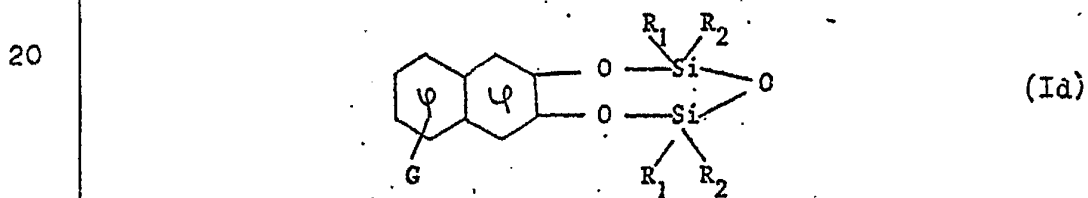


pueden obtenerse por reacción en un disolvente anhidro entre el dihidroxi 2,3 naftaleno y un diclorosilano de fórmula $\text{Cl}_2 \text{ Si R}_1 \text{ R}_2$.

15 Los dos compuestos Ib y Ic están en equilibrio entre sí.

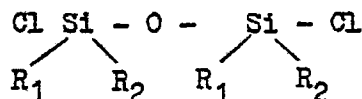
Se puede destilar el compuesto Ib pero se transforma a temperatura ambiente en compuesto Ic.

- Los compuestos sililados de fórmula Id y Ie



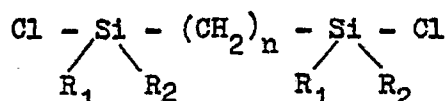
30 pueden obtenerse por reacción en un disolvente inerte entre dihidroxi 2,3 naftaleno con respectivamente un diclorosiloxano de

fórmula



ó un diclorodisililalcano de fórmula

5



Derivados sililados para los que G es un grupo sulfonato

10

Estos derivados se obtienen por reacción de los compuestos Ia a Ie con amina apropiada, en solución ó suspensión acuosa, ó incluso en solución en un disolvente orgánico inerte y en condiciones moderadas de temperatura (en general a 100°C). Se opera ventajosamente a temperatura ordinaria.

15

Procedimiento de preparación de los compuestos fosforados

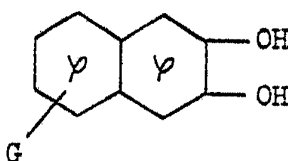
20

Los ésteres fosfóricos del dihidroxi 2,3 naftaleno pueden obtenerse haciendo reaccionar el dihidroxi 2,3 naftaleno sobre los derivados fosfóricos mono, di ó tri funcionales tales como ácido polifosfórico, anhídrido fosfórico, ó los compuestos de fórmula POCl_3 , PCl_3 , $\text{POCl}_2(\text{OR})$, ó $\text{POCl}(\text{OR})_2$.

Preparación de los compuestos fosforados de fórmula If en la que G es un átomo de hidrógeno ó un radical SO_3H y donde R representa un grupo alquilo

25

Tales ésteres fosfóricos de fórmula If pueden obtenerse haciendo reaccionar dihidroxi 2,3 naftaleno de fórmula:



III

30

con el compuesto fosforado monofuncional de fórmula $\text{ClFO}(\text{OR})_2$

siendo R entonces un grupo alquilo.

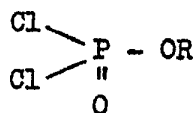
5 Siguiendo las proporciones de los reactivos utilizados se obtiene una mezcla de compuestos que responden a la fórmula If pero diferente por el valor de p. Por tratamientos de recristalización, se pueden aislar compuestos If que corresponden a un solo valor de p.

Preparación de los compuestos fosforados de fórmula If en la que G es un átomo de hidrógeno ó un grupo sulfonato y donde OR representa un grupo $\left[O^- , X^+ \right]$.

10 Los compuestos correspondientes se obtienen por reacción de un compuesto If definido anteriormente (con G que representa un átomo de hidrógeno ó un grupo sulfónico) con amoníaco, sosa, potasa, etc, ó una amina apropiada trabajando ya sea en solución ó en suspensión acuosa, ó bién en solución en un disolvente orgánico inerte y en condiciones moderadas de temperatura (en general inferior a 100°C). Ventajosamente se opera a temperatura ordinaria.

20 Preparación de los compuestos fosforados de fórmula Ig, Ih, Ii en la que G es un átomo de hidrógeno ó un radical SO₃H y donde R representa un grupo alquilo.

Los diversos ésteres Ig, Ih, Ii pueden obtenerse por reacción del naftaleno-diol-2,3 de fórmula III con los compuestos fosforados difuncionales de fórmula:



Representando R un grupo alquilo.

30 Los compuestos Ig, Ih, Ii se obtienen en proporción variada según la proporción de los reactivos y según la forma

de introducción de estos reactivos.

Preparación de los compuestos fosforados de fórmula Ig, Ih, Ii en la que G representa un átomo de hidrógeno ó un grupo sulfonato y donde OR representa un grupo $\left[O^- , X^+ \right]$.

5 Estos compuestos se obtienen por reacción de un compuesto Ig, Ih, Ii tal como definido anteriormente (siendo G un átomo de hidrógeno ó un grupo sulfónico; siendo R un grupo alqui-
10 lo) con amoníaco, sosa, potasa ó una amina apropiada trabajando ya sea en solución ó en suspensión acuosa, ó bien en solución en un disolvente orgánico inerte y en condiciones moderadas de temperatura (en general inferior a 100°C). Ventajosamente se opera a temperatura ordinaria.

15 Igualmente se pueden obtener tales compuestos organofosforados haciendo reaccionar naftaleno-diol 2,3 con oxiclóruo de fósforo POCl₃. En un primer estadio, se preparan así compuestos análogos a los de fórmula Ig, Ih, Ii pero cuya fórmula comprende un átomo de cloro en lugar del radical OR.

20 En un segundo estadio, se hace reaccionar la base ó la amina y se obtienen los compuestos organofosforados esperados.

25 Preparación de los compuestos fosforados de fórmula Ig, Ih, Ii en la que G representa un átomo de hidrógeno ó un grupo sulfónico y donde OR es un grupo hidroxilo.

Estos compuestos se obtienen por hidrólisis de un éster de fórmula Ig, Ih, Ii en la que G es un átomo de hidrógeno ó un grupo sulfónico y donde R es un grupo alquilo. Tras la hidrólisis, los compuestos Ig, Ih, Ii pueden aislarse a partir de su mezcla por tratamientos de recristalización apropiados.

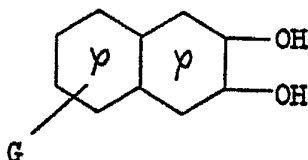
30 Igualmente se pueden obtener estos compuestos fosforados haciendo reaccionar naftaleno-diol-2,3 con oxiclóruo de fósforo POCl₃. En un primer estadio, se preparan así compuestos si-

milares a los de fórmula Ig, Ih, Ii pero cuya fórmula comprende un átomo de cloro en lugar del radical OR.

5 En un segundo estadio, se hidroliza en frío los compuestos fosforados obtenidos en el primer estadio y se obtienen los compuestos de fórmula Ig, Ih, Ii en la que OR es un grupo hidróxido.

Preparación de los compuestos organofosforados de fórmula Ij ó Ij' en la que G es un átomo de hidrógeno ó un grupo sulfónico.

10 Los ésteres fosfóricos de fórmula Ij y Ij' pueden obtenerse por reacción del anhídrido fosfórico con naftaleno-diol-2,3 de fórmula:



G representa un átomo de hidrógeno ó un grupo sulfónico.

Preparación de los compuestos organofosforados de fórmula Ij ó Ij' en la que G es un grupo sulfonato

20 Estos compuestos se obtienen por reacción de un compuesto de fórmula Ij ó Ij' y que tiene al menos un grupo sulfónico, con amoníaco ó una amina trabajando ya sea en solución acuosa ó bien en solución en un disolvente orgánico inerte y en estas condiciones moderadas de temperatura (en general inferior a 25 100°C). Ventajosamente se opera a temperatura ordinaria.

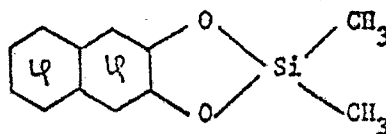
La invención será mejor comprendida con ayuda de los ejemplos de realización siguientes, dados a título no limitativos:

30 En todos estos ejemplos, la identificación de los diversos compuestos ha sido confirmada por microanálisis; análisis

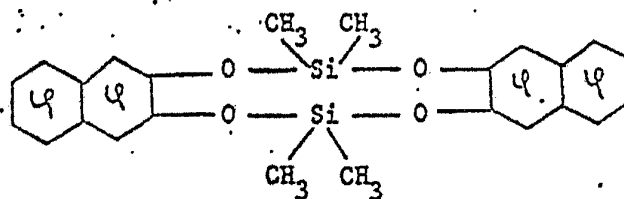
infrarrojo y análisis espectral por resonancia magnética nuclear y espectrografía de masa.

EJEMPLO I

Se prepara naftaleno-dioxo-2,3 dimetilsilano de fórmula:



en equilibrio con su dímero de fórmula:



En una solución de 64,1 g de dihidroxi-2,3 naftaleno en 500 ml de tolueno, se añade un gramo de trietilamina y se cuele a reflujo (110°C) en dos horas 56,8 g de diclorodimetilsilano. Se mantiene a continuación el calentamiento durante 2 horas hasta el final del desprendimiento de ácido clorhídrico, se enfría, se filtra el clorhidrato de trietilamina y se elimina el disolvente por destilación y se obtiene un precipitado blanco de 80 g correspondiente al dímero (P.F: 190°). Por destilación del dímero, se obtiene el monómero que está en forma líquida a temperatura ordinaria. Este se transforma muy lentamente en dímero. Se realiza a continuación el material de registro siguiente:

Sobre un soporte de papel, se deposita una primera capa de la composición siguiente (3 g/m²):

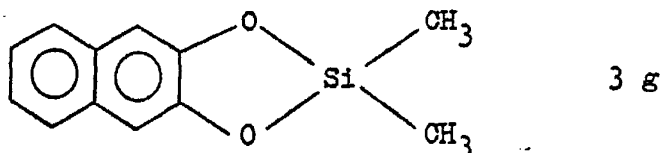
- cristal violeta lactona 0,5 g

- Estireno butadieno carboxilado 30 g.

(Dow latex 241 de la Sociedad Dow Chemical).

Después del secado, se descompone una segunda capa
(2 g/m²) constituida por:

5



polistireno al 15 % en metil-etil cetona 50 g.

10

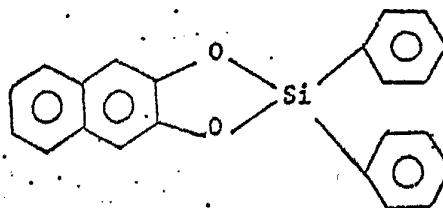
Se realiza el registro de informaciones sobre este material con ayuda de una punta calentada a 120°C aproximadamente: se obtiene una traza azulada sobre fondo blanco.

EJEMPLO 2

15

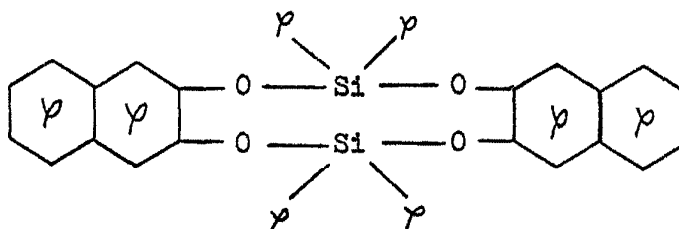
Se realiza la síntesis del naftaleno dioxo-2,2 difenil silano de fórmula:

20



en equilibrio con su dímero:

25

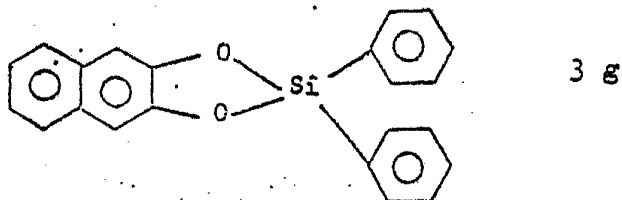


30

Se introduce en un matraz 64,1 g de dihidroxi-2,3 naftaleno, 500 ml de tolueno y 1 ml de trietilamina, calentado a reflujo y se cuele en 2 horas 111,4 g de diclorodifenilsilano, se mantiene a continuación a reflujo durante 6 horas para asegurar el final del desprendimiento de ácido clorhídrico. Se enfría,

se filtra el precipitado de clorhidrato de trietilamina, se destila el disolvente, se enjuaga el precipitado con acetonitrilo (2 veces 50 g). Se obtiene después de la recristalización en propionitrilo, 135 g de un compuesto que corresponde al dímero (F: 169-170°). Por destilación, se obtiene monómero líquido a temperatura ambiente y que se transforma lentamente en dímero.

Se dispersa en el triturador Danguommeau, los siguientes productos:



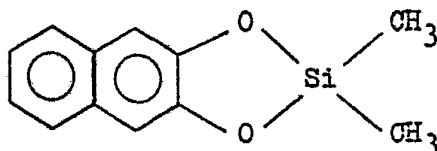
15 - 1'-isopropilo, 3'3'-dimetil, 6-nitro, 8-metoxi espiro (2H-1 benzopirano-2,2' indolina) 1 g

- alcoholpolivinílico (Rhodoviol 4/125 de la Sociedad Rhone-Poulenc, a 10 % en agua) 50 g

Esta capa sensible es depositada sobre un soporte de papel a razón de 6 g/m² aproximadamente. Se realiza un registro térmico como en el ejemplo anterior: la traza obtenida es de color azul-negruzco sobre fondo blanco.

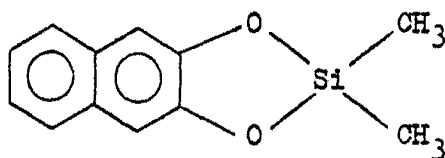
EJEMPLO 3

Se realiza la síntesis del compuesto de fórmula:



según el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

30 A continuación se realiza la mezcla homogénea siguiente:



5 g

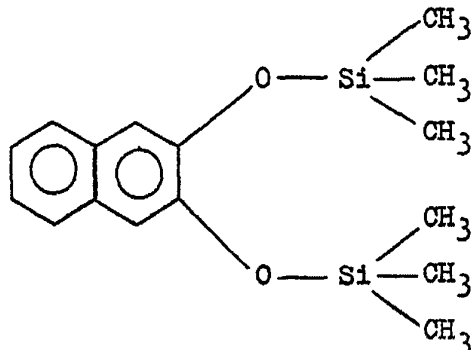
- 5
- Acetato de polivinilo
(Rhodopas H 45 AE de la Sociedad Rhone-Poulenc) 50 g
 - Behenato de plata 5 g
 - estearato férrico 10 g
 - Hecametileno tetramina 0,05 g
- 10
- Acetato de etilo 100 cm³

Después de la enlución a razón de 4 g/m² aproximadamente sobre un soporte de papel, se realiza un registro térmico como en el ejemplo 1.

La traza obtenida es marrón sobre fondo claro.

15 EJEMPLO 4

Se realiza la síntesis del diéter trimetilsililado del hidroxí-2,3 naftaleno de fórmula:



20

25

En una suspensión de 64,1 g de dihidroxí-2,3 naftaleno en 150 ml de diclorometano, se cuele en 1 hora 200 ml de big trimetilsililacetamida. Se lleva a ebullición durante 6 horas y después se destila la mezcla reaccional. Se obtienen 118 g de dietersililado (Eb₁ : 124°)

30 Se prepara a continuación la composición siguiente:

- Dieter trimetilsililado del dihidroxi 2,3 naftaleno 2 g
- Acido cítrico 1 g
- Tiourea 2 g
- 4-diazo-2,5 dibutoxi fenil morfolina borofluoruro 3 g
- Metil etil cetona 200 g

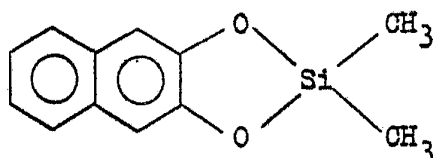
Se enluce esta composición a razón de 20 cm³/m² sobre un papel soporte. Después del secado, el papel es aislado a través de un original, siendo revelada la imagen en las condiciones siguientes resumidas en el cuadro siguiente:

Ejemplo nº	Procedimiento de revelación	Resultado obtenido
4	Calentamiento a 150°C durante 10 segundos	Imagen azul clara
5	Pasa por una máquina de tiraje al amoniaco	Imagen azul marino
6	Revelado con ayuda de la solución siguiente: .Trietileno diamina 7 g .Agua 100 g	Imagen azul clara
7	Idénticas condiciones de revelado que en el ejemplo 6 y después calentamiento a 80°C	Imagen azul oscura
8	Revelado con ayuda de la solución siguiente: Tiourea 1 g Metaborato de sosa 1 g Metaborato de potasio 5 g Agua 1 l	Imagen azul clara
9	Revelado idéntico al ejemplo 8 y después calentamiento a 80°C durante 4 segundos	Imagen azulada

siendo la imagen en cada caso un poco más violeta que en los ejemplos 4 a 11 correspondientes.

EJEMPLO 13

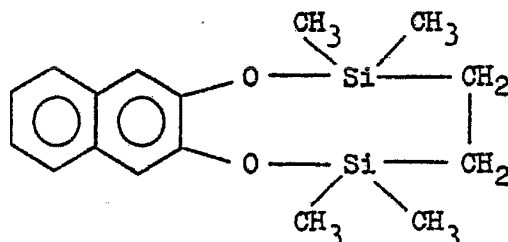
Se sustituye en la fórmula 12 naftaleno-dioxi-2,3 difenilsilano por una cantidad estequiométricamente equivalente de naftaleno-dioxi-2,3 dimetilsilano, preparado según el ejemplo 3, de fórmula:



Se obtienen los mismos resultados que en el ejemplo 12 (igual coloración para las mismas formas de revelado).

EJEMPLO 14

Se realiza la síntesis del naftaleno dioxi-2,3-bis(dimetilsilil) 1,2 etano de fórmula:



Se introduce en un matraz 64,1 g de dihidroxi-2,3 naftaleno, 500 ml de tolueno y 2 ml de trietilamina, se calienta a reflujo y se cuele en 2 h, 94,7 g de bis (clorodimetilsilil) etano en solución en 50 ml de tolueno. Se mantiene a continuación a reflujo durante 3 horas para asegurar el desprendimiento completo de ácido clorhídrico. Se enfría, se filtra el clorhidrato de trietilamina, se destila el tolueno y se obtiene por destilación en vacío una fracción Eb 0,9 140° de 93,5 g de naftaleno-dioxi-2,3 bis (dimetilsilil)-1,2 etano.

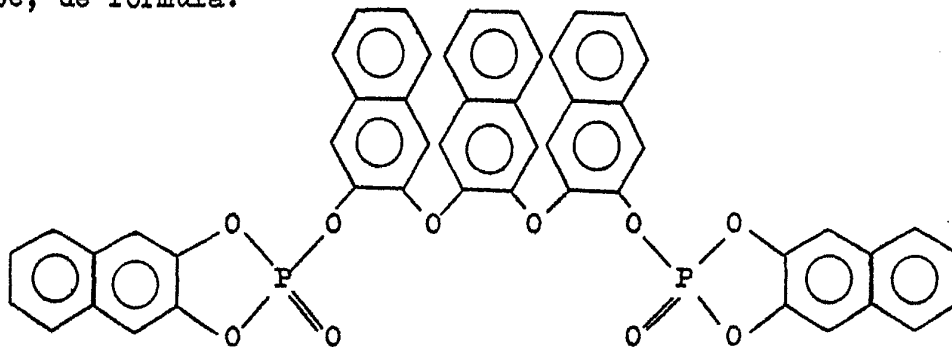
Se prepara a continuación la solución siguiente:

- Naftaleno dioxi-2,3 bis (dimetil silil) 1,2 etano 11,5 g
- Acido cítrico 5 g
- Tiourea 10 g
- Metil etil cetona 1 l
- 5 - Paradietil amino benzeno diazonio borofluoruro 12 g

Esta solución se deposita a razón de $15 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ sobre un soporte de papel. Después del aislamiento a través de un original, se revela la imagen según los procedimientos descritos en los ejemplos 4 a 11 respectivamente. Se obtienen respectivamente los mismos colores que en el ejemplo 12. Se comprueba sin embargo que el revelado de la imagen al amoniaco (como en el ejemplo 5) es mucho más rápido que en los ejemplos anteriores. La sensibilidad de dicho material de diazotipia es sensiblemente la misma que la del material correspondiente en el que no hubiera sido bloqueado el copulante.

EJEMPLOS 15 a 17

Se realiza la síntesis del producto fosforado siguiente, de fórmula:



Se cargan 64,1 g de dihidroxi-2,3 naftaleno en 500 ml de benzeno con 81 g de trietilamina. Se cuele en 2 horas en la solución a ebullición 68 g de oxiclorigo de fósforo POCl_3 y se mantiene 1 hora a reflujo hasta el final del desprendimiento de ácido clorhídrico. Se enfría sobre hielo y se añaden 20 ml de

agua y se filtra.

El precipitado es lavado cuatro veces por 100 ml de agua helada y después tres veces con 100 ml de acetonitrilo. Se obtienen 74 g de sólido blanco que se recristaliza en DMF, correspondiente a la fórmula esperada.

A continuación se prepara la solución siguiente:

- (producto fosforado ci-dessus) 16 g
- Dimetilformamida 1 l
- Acido cítrico 5 g
- Tiourea 10 g
- 4-diazo 2,5-dietoxifenilmorfolina borofluoro 20 g

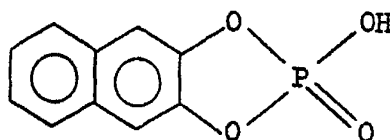
Esta solución es enlucida sobre un soporte de papel a razón de 15 cm³/m².

Después del aislamiento a través de un original, el material es revelado según diferentes procedimientos. Los resultados son recogidos en el cuadro siguiente:

Ejemplo nº	Procedimiento de revelado	Color obtenido
15	Amoniaco	verde
16	Solución de trietanolamina	azul pálido
17	Revelado a 120°C por contactación durante 10 segundos con un papel enlucido de una solución de 2/3 de sulfato de amonio y de 1/3 de bicarbonato de sodio en peso	verde

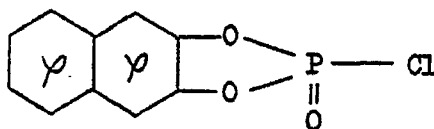
EJEMPLO 18

Se realiza la síntesis del hidrogenofosfato de 2,3 naftilo y que tiene como fórmula:



5 Se carga en un matraz 80,1 g de dihidroxi-2,3 naftale-
no, 2 ml de trietilamina y 250 ml de oxiclорuro de fósforo POCl_3
recientemente destilado. Se calienta lentamente a reflujo, lo
que asegura la disolución y se mantiene a reflujo durante 4 ho-
ras para asegurar el desprendimiento completo de ácido clorhídri-
co.

10 La mezcla es refrigerante: se filtra el clorhidrato de
trietilamina y se destila: se obtiene un sólido blanco correspon-
diente a la fórmula:



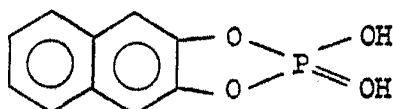
15 Este compuesto es refrigerado a 0° y después hidrolí-
zado muy lentamente a esta temperatura con 220 ml de agua.

La fase acuosa es extraída con acetato de etilo, (ve-
ces 100 cm^3). El disolvente es destilado y se obtiene el com-
puesto esperado (funde descomponiéndose a 160°).

Sobre un soporte de papel, se deposita a razón de
 3 g/m^2 , la solución siguiente:

- | | |
|-------------------------------------|-------|
| - Polietileno en dispersión | 25 g |
| (EPOTAL, 181 D de la Sociedad BASF) | |
| - Trietilenodiamina | 2,5 g |
| - Agua | 25 g |

Después del secado, se la enluce en capa, a razón de
 $15 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ con la solución constituida por:



1 g

30

	- Acido cítrico	0,6 g
	- Tiourea	1,3 g
	- 4-diazo-2,5 dietoxi fenil morfolina cloro zincato	2,5 g
	- Agua	60 g
5	- Alcohol	60 g

Después del aislamiento a través de un original, el material de diazotipia es revelado en una máquina de revelado térmico (120° durante 8 segundos). La imagen obtenida es de color azul-violeta y no se comprueba ningún olor desagradable durante el revelado. El mismo material es revelado igualmente en una máquina de impresión "en seco" y "en semi-húmedo". Se obtienen los mismos resultados. Debe hacerse notar que la subcapa utilizada permite a la vez catalizar el desbloqueo del copulante y asegurar un medio alcalino favorable a la reacción.

EJEMPLO 19

Se enluce a razón de 5 g/m^2 un soporte de papel con la subcapa siguiente:

	- Rhodopas S 051 (emulsión de poliestireno de la Sociedad Rhône-Poulenc)	70 g
20	- Diofan 207 D (policloruro de vinilideno de la Sociedad BASF)	30 g
	- Hexametenotetramina	5 g

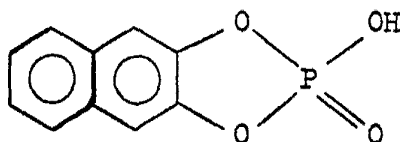
Esta subcapa es a continuación revestida en capa del mismo modo que en el ejemplo 18. En las mismas condiciones, se obtienen los mismos resultados.

EJEMPLO 20

Se enluce un soporte de papel, a razón de 5 g/m^2 , de la subcapa siguiente:

	- Dow Latex 241 (resina estireno-butadieno carboxilada de la Sociedad Dow Chemical)	12,5 g
30	- Neocryl A 291 (resina acrílica estireno de Poliviny Chemie)	12,5 g

- Agua 25 g



0,6 g

5 A continuación se deposita la sobre-capa siguiente (20 cm³/m²):

- Agua 50 g

- Acido cítrico 0,5 g

- Tiourea 1 g

10 - Paradietilenoaminobenzeno diazonio clorozinato 0,75 g

- Dabco WT (compuesto a base de trietilenodiamina de la Sociedad Air Products and Chemicals Inc) 1 g

15 Después del aislamiento a través de un original, el material es revelado a 100°C durante 8 segundos. Se obtiene una coloración azul-violeta oscura.

EJEMPLO 21

Se dispersa en un triturador de bolas la composición siguiente:

- Bicarbonato de sodio 50 g

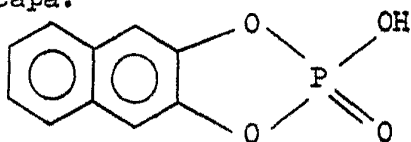
20 - Sulfato de amonio 200 g

- Acetato de polivinilo (Rhodopas H de la Sociedad Rhône-Poulenc) 35 g

- Tolueno 250 g

25 Esta dispersión es enlucida en el dorso, de un soporte de papel a razón de 10 g/m².

A continuación se deposita en el reverso del soporte, la siguiente capa:



1 g

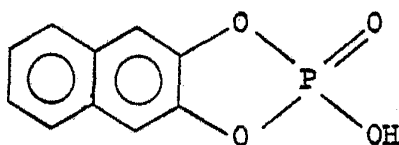
30

- Acido cítrico 0,6 g
- Tiourea 1,3 g
- 4 diazo 2,5-dietoxi fenilmorfolina clorozincato 2,5 g
- Agua 60 g
- 5 - Alcohol 60 g

Después del aislamiento, el revelado se efectúa en una máquina de impresión por calor, durante 8 segundos a 120°C. Se comprueba la aparición de una imagen azul-violeta.

EJEMPLO 22

Se realiza la composición siguiente:



7 g

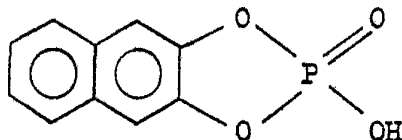
- 15 - Cristal violeta lactona 0,5 g
- Resina estireno butadieno carboxilada en emulsión (Dow Latex 241) 65 g

Esta mezcla es homogeneizada y después echada sobre un soporte de papel a razón de 3 g/m².

20 Se obtiene así un papel de registro térmico revelable a 130°C aproximadamente, que presenta una excelente estabilidad al almacenamiento.

EJEMPLO 23

Se mezcla en un triturador Danguomeau la composición siguiente:



10 g

- 1', 3', 3'-trimetil, 6-nitro, 9-metoxi espiro (2H-1 benzopirano-2,2' indolina) 5 g
- 30 - Alcohol polivinílico (Rhodoviol 4/20 de la Sociedad Rhône-Poulenc) al 10 % en agua 120 g

Esta composición es enlucida sobre un soporte de papel a razón de 6 g/m². Mediante registro con una punta calentada a 140°C, se obtiene una traza de color azul marino sobre fondo claro.

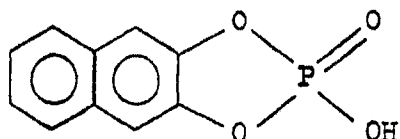
5

EJEMPLO 24

Se realiza la mezcla siguiente:

- Behenato de plata 5 g

10



8 g

- Trietileno diamina 0,3 g

- Poliestireno al 15 % en metiletilcetona 50 g

- Metiletilcetona 30 g

15

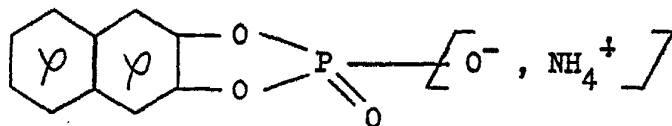
Se deposita 5 g/m² de esta solución sobre un soporte de papel.

Mediante registro con una punta calentada a 140°C se obtiene una traza coloreada de color marrón oscuro.

EJEMPLOS 25 y 26

20

Se prepara la sal de amonio del hidrógeno fosfato de 2,3 naftilo de fórmula:



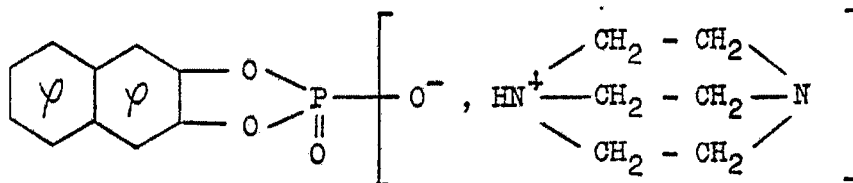
25

Sobre 2,22 g de hidrogenofosfato de 2,3 naftilo (preparado en el ejemplo 18) en solución en 10 ml de agua, se cuele lentamente enfriando a 0°C, un ml de amoníaco (d = 0,92) diluido en 10 ml de agua, y se precipita la sal de amonio. Se filtra, se lava con agua y se seca. Se obtienen así 2,2 g de un sólido blanco correspondiente a la fórmula esperada.

30

Se prepara igualmente la 2,3 naftilofosfato de trieti-

leno diamina de fórmula:



5

Sobre 1,34 g de trietilenodiamina en solución en 15 ml de isopropanol se cuele lentamente enfriando a 0°C una solución de 2,22 gramos de hidrogenofosfato de 2,3 naftilo en 15 ml de isopropanol, se precipita la sal de amina y se la filtra, se la lava con isopropanol frío y se la seca. Se obtienen así 3,3 g de sólido blanco que corresponde a la fórmula esperada.

10

Se realiza a continuación la solución siguiente:

- 2,3 naftilfosfato de trietileno diamina 12 g
- Agua 1 l

15

Se deposita esta solución sobre un soporte de papel a razón de 20 cm³/m².

A continuación se deposita, a razón de 20 cm³/m², la sobre-capa siguiente:

20

- Acido cítrico 5 g
- Tiourea 10 g
- Paradietilaminobenzeno diazonio clorozincato 15 g
- Acetato de amonio 10 g
- Agua 1 l

25

Después del aislamiento a través de un original, el material es revelado en una máquina térmica a 120°C durante 10 segundos. Se obtiene una copia azul-violeta.

Se obtiene el mismo resultado por revelado en presencia de amoníaco.

30

Se realiza la misma solución que anteriormente sustituyendo en la primera capa, la 2,3 naftilofosfato de trietileno-

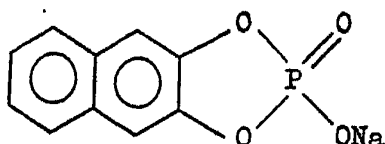
diamina por la sal de amonio de hidrogenofosfato de 2,3 naftilo, y sustituyendo el acetato de amonio en la segunda capa, por urea (los pesos respectivos de los nuevos constituyentes siguen siendo los mismos que los de los anteriores constituyentes).

5 Operando en las mismas condiciones que anteriormente se obtienen los mismos resultados.

En la presente descripción, los términos naftaleno diol 2,3 y dihidroxi 2,3 naftaleno han sido utilizados alternativamente y tienen el mismo significado.

10 EJEMPLO 27

Se prepara la solución siguiente:



0,25 g

15 - Tricloracetato de sodio 0,2 g

- Agua 25 cm³

Esta solución es depositada sobre un soporte de papel a razón de 0,5 g/m². Después del secado, se deposita una segunda capa (1 g/m²) de la solución siguiente:

20 - P. dietilaminobenzeno diazonio clorozincato 0,3 g

- Acido cítrico 0,12 g

- Tiourea 0,25 g

- Agua 25 cm³

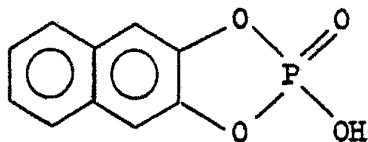
25 Después del aislamiento a través de un original, se revela la imagen por calentamiento a 100°C. Se obtiene una imagen de color azul-violeta.

EJEMPLO 28

30 Sobre un soporte de politereftalato de etileno glicol suministrado bajo la marca TERPHANE y revestido de una capa de mateado, se deposita a razón de 0,5 g/m² la solución siguiente:

- Metanol 25 g
- Acido tartico 0,12 g
- Tiourea 0,25 g

5



0,5 g

- 4-diazo 2,5 dietoxi, 1 - (4'-tolil) mercapto benzeno clorozincato 0,5 g

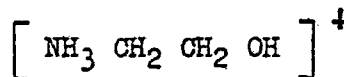
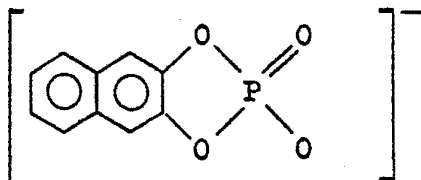
10

Después del aislamiento a través de un original a reproducir, se revela la imagen por paso a través de vapor de agua a 100°C. Se obtiene una imagen violeta oscura. De un modo general, el revelado de los materiales según la invención con vapor de agua es posible cuando se utilizan diazonios de copulación rápida perfectamente conocidos del experto.

15

EJEMPLO 29

Se prepara la solución siguiente:



0,4 g

20

- Agua 25 cm³
- Acetato de amonio 0,3 g

25

Esta solución se deposita sobre un soporte de papel a razón de 0,5 g/m². Después del secado, se dispone la sobrecarga siguiente, a razón de 1 g/m²:

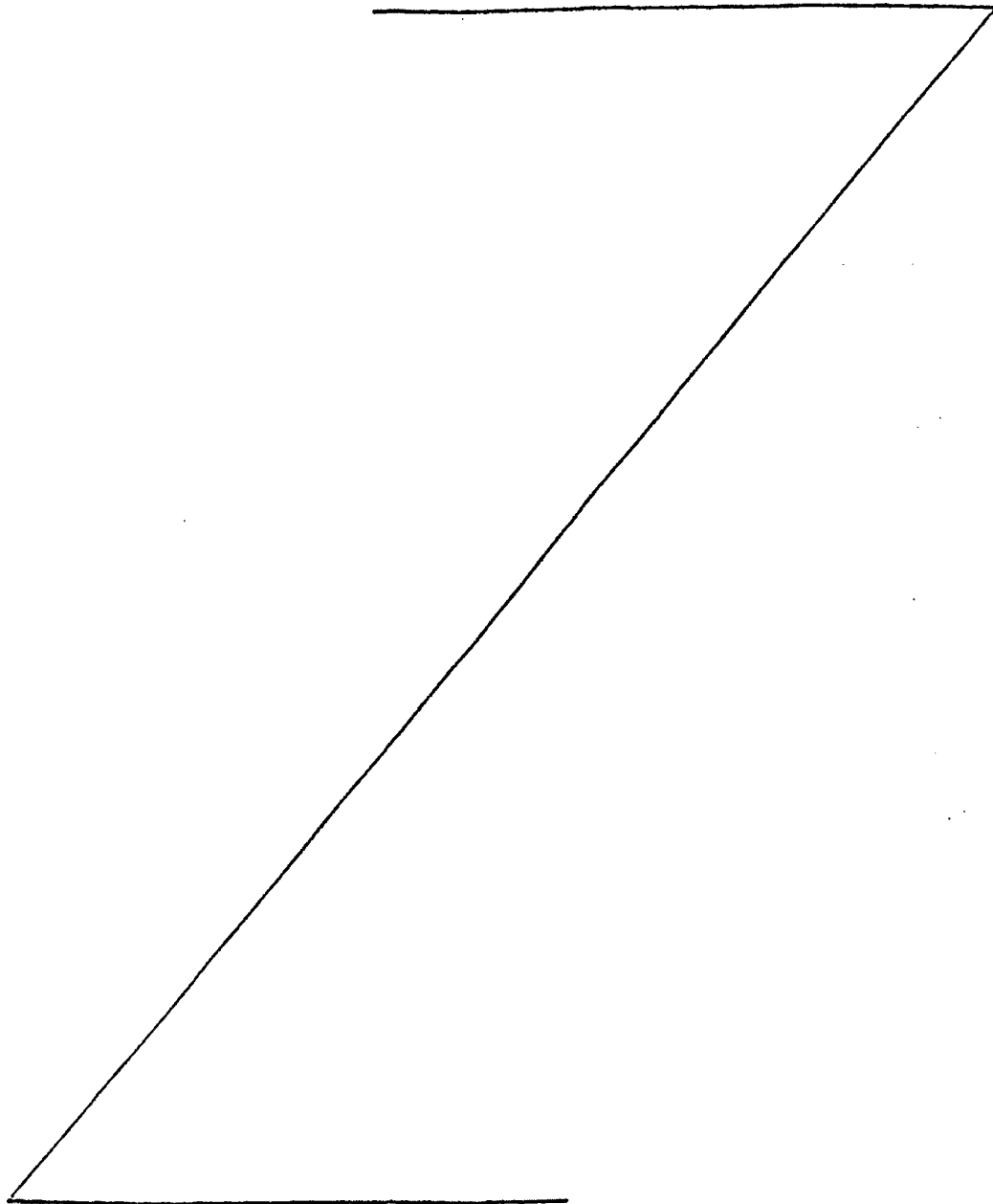
- 4-diazo 2,5 dibutoxi fenil morfolina clorozincato 0,35 g
- Acido láctico 0,75 g
- Tiourea 0,5 g
- Agua 25 cm³

30

Después del aislamiento a través de un original a re-

producir, se revela a 120°C y se obtiene una imagen de color azul.

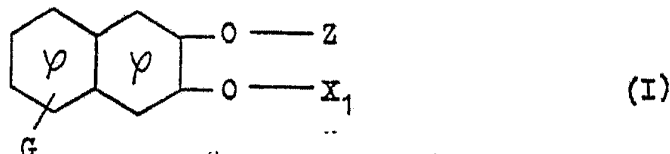
5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

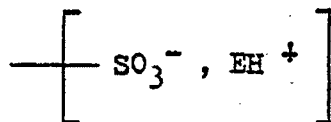
1#.- Material de registro ó de reproducción que comprende una capa sensible que contiene en particular un compuesto cromógeno que puede reaccionar con un derivado fenólico así como un derivado fenólico en forma de un producto complejo susceptible de descomponerse en un derivado fenólico que puede reaccionar con el compuesto cromógeno y formar una imagen coloreada, caracterizado porque el producto complejo se elige entre los derivados del naftaleno diol-2,3 de fórmula:

5



15

en la que G representa un átomo de hidrógeno, un grupo sulfónico, un grupo sulfonato de amonio y de amina designado por G₁ y que tiene como fórmula global:

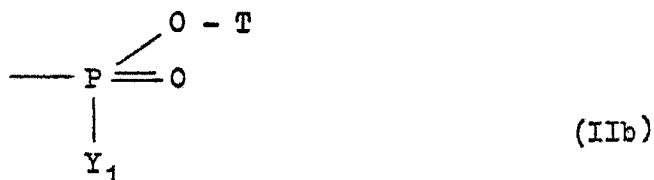


20

designando E el amoniaco ó una amina aromática ó alifática primaria, secundaria ó terciaria; Z representa uno de los grupos de fórmulas siguientes:



25

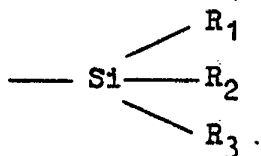


30

Cuando Z representa un radical de fórmula (IIa) X₁ y A tienen uno de los siguientes significados: A constituye un radical R₃ que representa un átomo de hidrógeno; un grupo alqui-

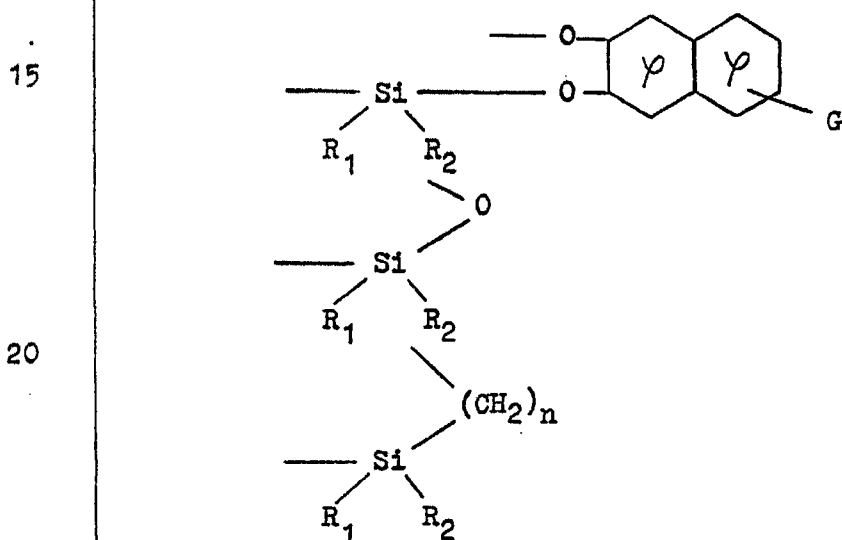
lo ó alcenilo recto ó ramificado que tiene a lo sumo 6 átomos de carbono y eventualmente sustituido por un átomo de cloro, un grupo nitrilo, un grupo fenilo ó alquilfenilado cuya parte alquilo comprende a lo sumo 4 átomos de carbono.

5 Cuando A representa un radical R_3 , X_1 constituye un radical triorganosililado que tiene como fórmula:



10 Los radicales R_1 y R_2 idénticos ó diferentes tienen el mismo significado que el radical R_3 .

Los símbolos X_1 y A constituyen un conjunto, un enlace valencial ó uno de los radicales siguientes:

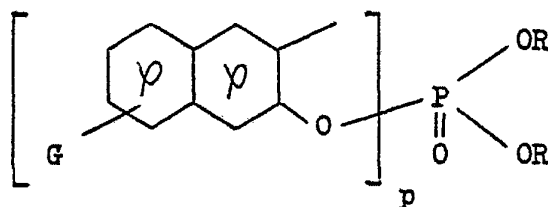


25 en los que el átomo de silicio se une al átomo de oxígeno colocado en posición 3 del grupo naftilo; n representa un número entero igual a 1,2 ó 3, y G tiene el significado anteriormente dado.

30 Cuando existen varios radicales G, éstos son idénticos. Cuando Z representa un radical de fórmula (IIb) los diversos sím

bolos Y_1 y T tienen uno de los significados elegidos en los tres conjuntos siguientes:

Y_1 constituye un radical OR, representando R un radical alquilo recto ó ramificado que tiene a lo sumo 8 átomos de carbono ó el grupo OR de fórmula $\left[O^- , X^+ \right]$, con $X = EH, Na, K, Li$, teniendo E el significado anteriormente dado, T representa entonces igualmente un radical R, y X_1 representa el radical de fórmula:

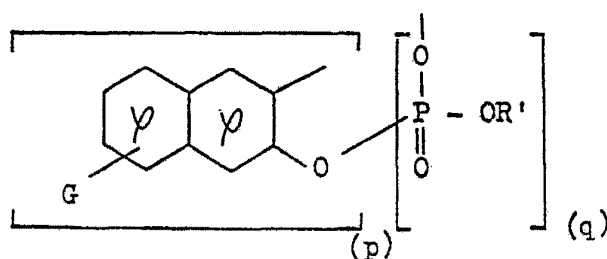


siendo p un número entero igual a 0, 1, 2 ó 3; y G tiene el significado anteriormente dado.

Si existen varios radicales G, estos son idénticos. Los radicales OR son idénticos cuando uno de ellos representa un grupo $\left[O^- , X^+ \right]$. Cuando OR representa un grupo de fórmula (O^- , X^+) , G es un átomo de hidrógeno ó un grupo sulfonato (SO_3^- , EH^+) , representando los símbolos E radicales idénticos.

T representa un radical R' , siendo R' un átomo de hidrógeno ó un radical R tal como definido anteriormente.

Y_1 y X_1 representa entonces un radical divalente de fórmula:



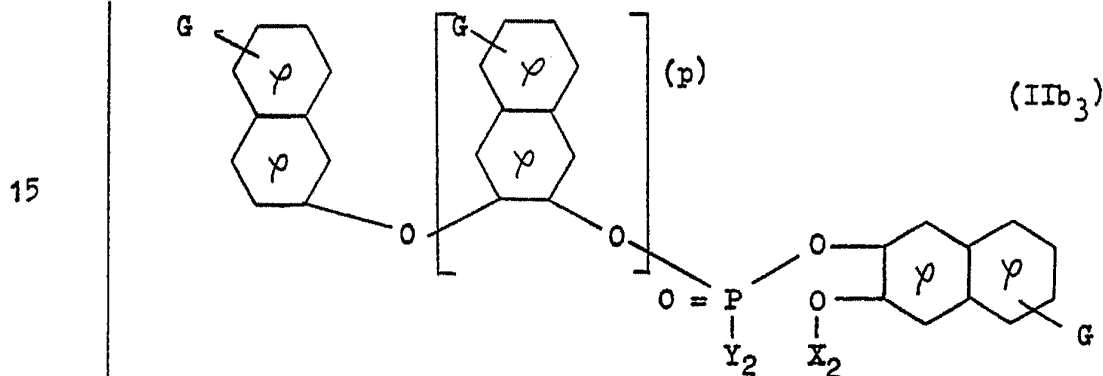
siendo p un número igual a 0, 1, 2 ó 3.

Siendo q un número igual a 0 ó 1.

5 Cuando q es igual a 1, los átomos de fósforo están unidos por un átomo de oxígeno. Cuando p y q son ambos nulos, X₁ e Y₁ constituyen un enlace valencial y G tiene el significado anteriormente dado. Si existen varios radicales G, estos son idénticos entre sí. Los radicales OR' son obligatoriamente idénticos cuando uno de ellos representa un grupo [O⁻, X⁺]. En esta situación, G representa un átomo de hidrógeno ó un grupo sulfonato. Los grupos E son entonces idénticos.

10

T representa además un radical de fórmula:



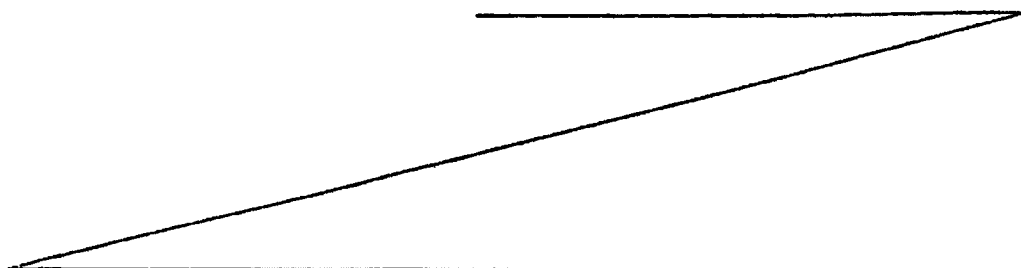
20

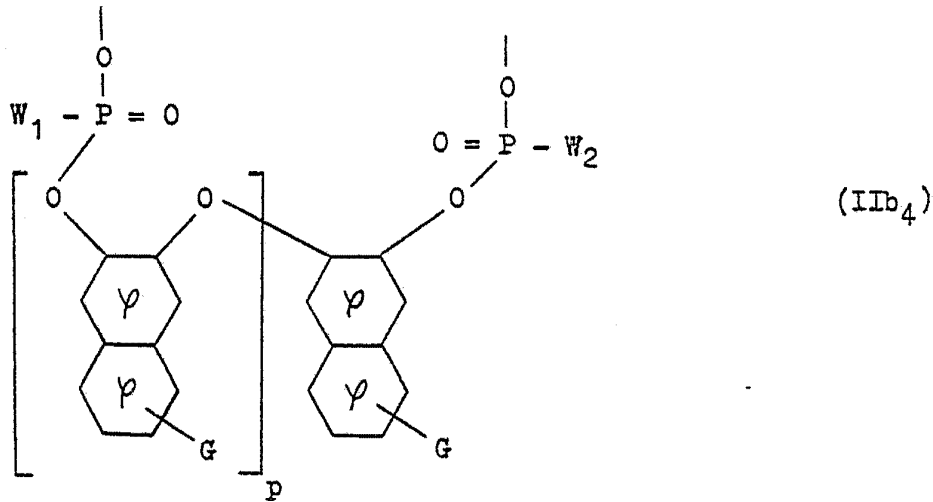
en la que los diferentes símbolos X₂ e Y₂ están unidos entre sí de una de las siguientes formas:

- X₂ e Y₂ constituyen un enlace valencial. Cuando X₂ e Y₂ constituyen un enlace valencial X₁ e Y₁ constituyen igualmente un enlace valencial,

25

- Y₁ e Y₂ constituyen en conjunto el radical de fórmula:



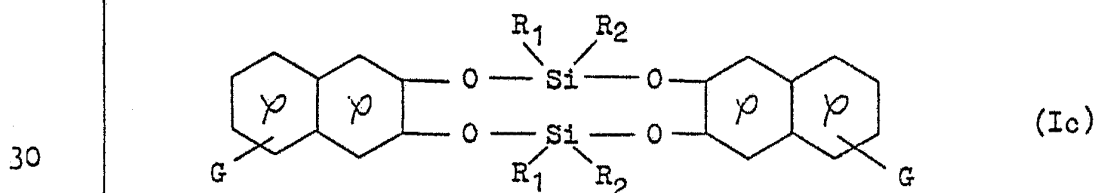
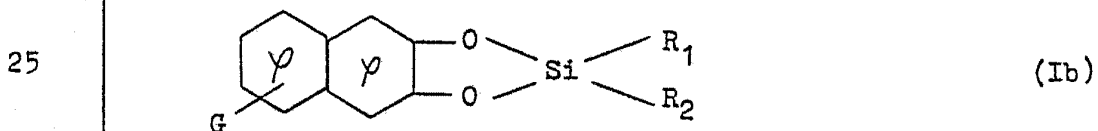
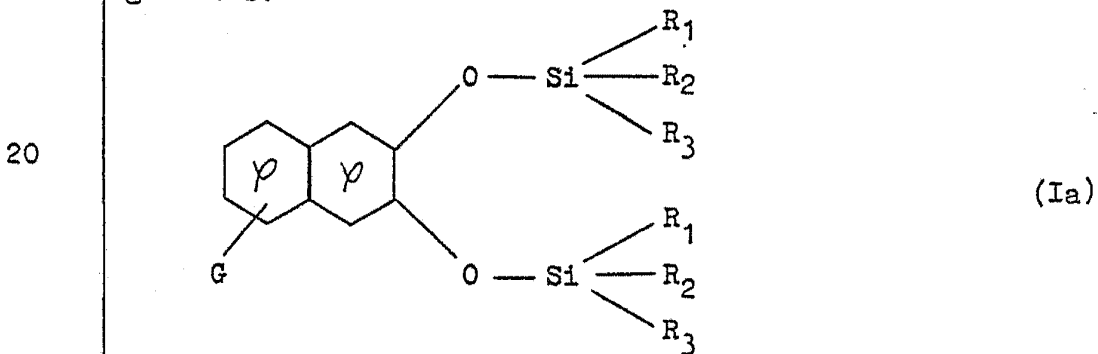


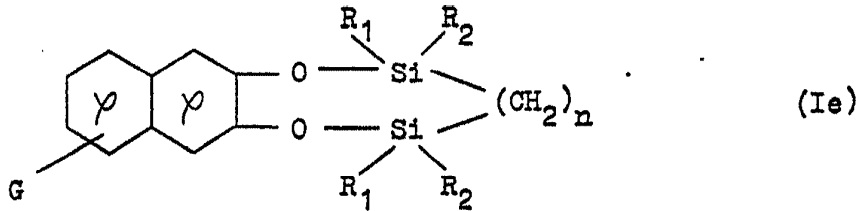
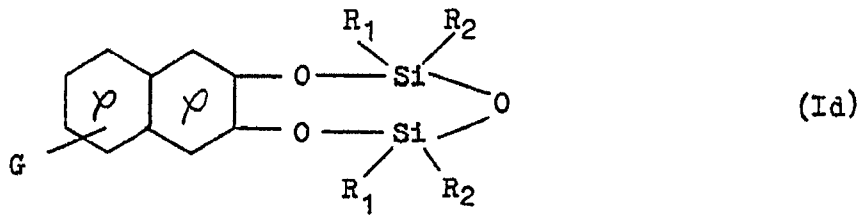
10 en la que los grupos $W_1 - X_1$ y $W_2 - X_2$ representan cada uno un enlace valencial.

- G tiene el significado anteriormente dado,

- p es un número entero igual a 0, 1, 2 ó 3.

15 2ª.- Material de registro ó de reproducción según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto complejo es un compuesto organosilícico que tiene una de las fórmulas siguientes:



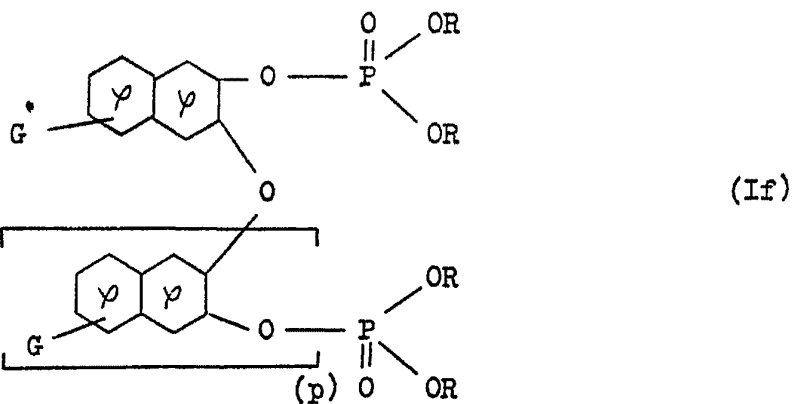


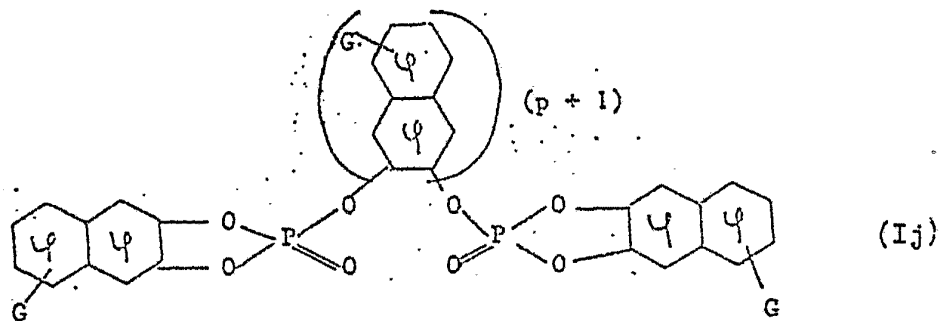
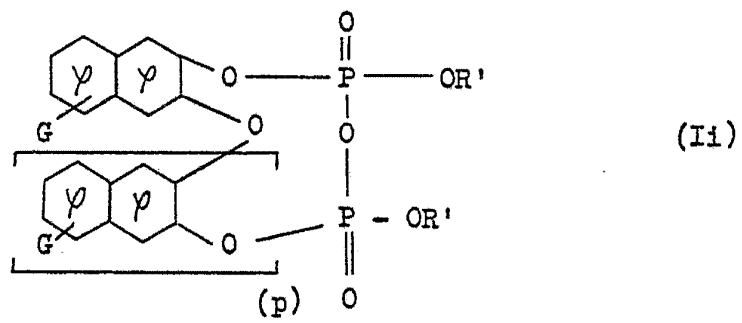
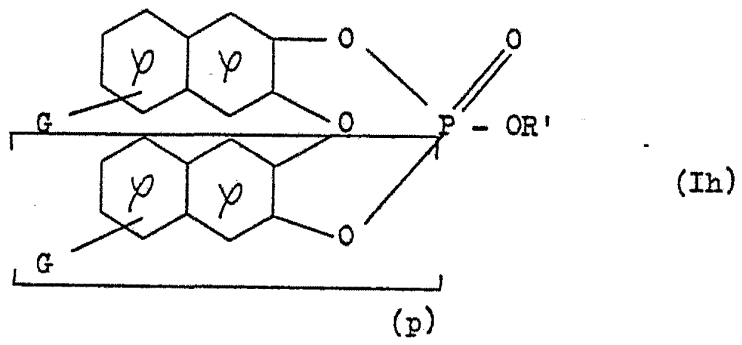
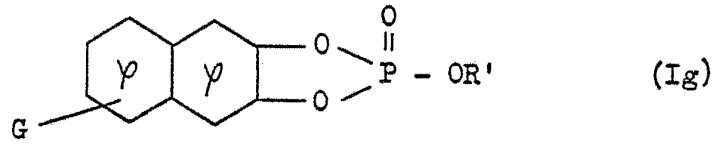
3.- Material de registro de reproducción según la reivindicación 2, caracterizado porque G representa un átomo de hidrógeno ó un radical sulfónico.

4.- Material de registro ó de reproducción según la reivindicación 2, caracterizado porque G representa un grupo sulfonato.

5.- Material según una de las reivindicaciones 2, 3 ó 4, caracterizado porque los radicales R₁, R₂, R₃ son idénticos ó diferentes y representan un átomo de hidrógeno, un radical metilo, vinilo, clorometilo, cianoetilo, fenilo y toliilo.

6.- Material según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto complejo es un compuesto organofosforedo que tiene una de las fórmulas siguientes:

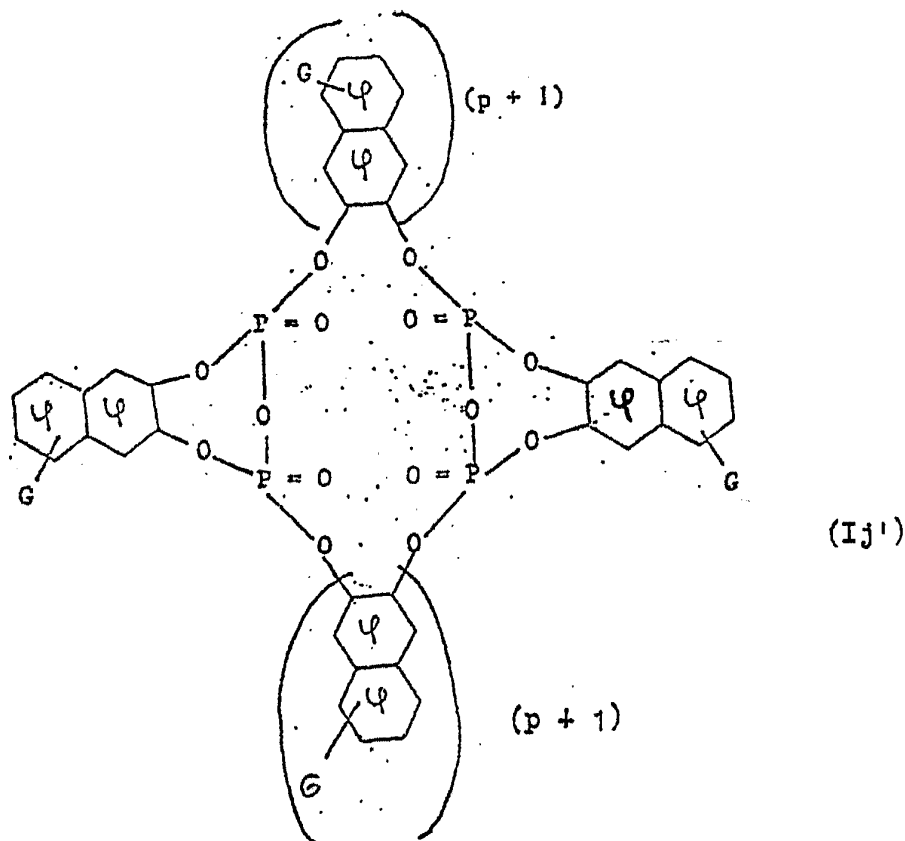




5

10

15



7^a.- Material según la reivindicación 6, y que tiene como fórmula If, caracterizado porque G es un átomo de hidrógeno ó un grupo sulfónico y donde R es un radical alquilo.

8^a.- Material según la reivindicación 6, y que tiene como fórmula If, caracterizado porque G es un átomo de hidrógeno ó un grupo sulfonato y donde OR es un radical $[-O^- , X^+]$.

9^a.- Material según la reivindicación 6, y que tiene una de las fórmulas Ih, Ii, Ig, caracterizado porque G representa un átomo de hidrógeno ó un radical sulfónico y donde R' representa un grupo alquilo.

10^a.- Material según la reivindicación 6, y que tiene una de las fórmulas Ih, Ii, Ig, caracterizado porque G represen-

30

ta un átomo de hidrógeno ó un grupo sulfonato y donde OR representa un grupo $[-O^-, X^+]$.

5 11ª.- Material según la reivindicación 6 y que tiene una de las fórmulas Ih, Ii, Ig, caracterizado porque G representa un átomo de hidrógeno ó un radical sulfónico y donde OR' representa un grupo hidroxilo.

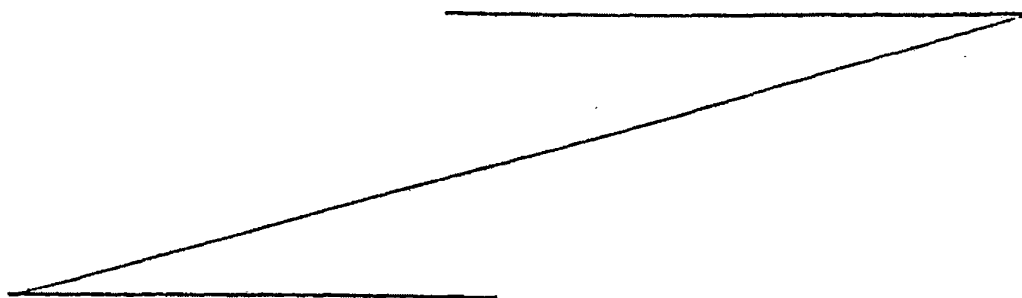
12ª.- Material según la reivindicación 6, y que tiene como fórmula una de las fórmulas Ij, Ij', caracterizado porque G es un átomo de hidrógeno ó un grupo sulfónico.

10 13ª.- Material según la reivindicación 6, y que tiene como fórmula una de las fórmulas Ij, Ij', caracterizado porque G es un grupo sulfonato.

15 14ª.- Material según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el compuesto cromógeno se elige entre los derivados del trifenilmetano, sales férricas, espiropiranos indolínicos o benzotiazólicos, sales de plata no fotosensibles ó compuestos diazólicos.

20 15ª.- Material según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la relación en peso entre el compuesto cromógeno y el derivado del 2,3 dihidroxi-naftaleno, está comprendido entre 0,05 y 3.

16ª.- Material según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque comprende igualmente un catalizador de descomposición del derivado del dihidroxi 2,3 naftaleno.



17ª.- Material de registro, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 53 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid

31 MAR 1970
LA CELLOPHANE.

J. M. GOMEZ ABEJO Y POMBO

D. p. Firmador J. Suarez Diaz

