

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

0154 458

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) G 03 C 1/58

G 03 C 1/54

---

**IMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**


---

21) WP G 03 C/ 222 053 (22) 23.06.80 (45) 24.03.82

---

- 71) VEB FILMFABRIK WOLFEN-FOTOCHEMISCHES KOMB.;DD;  
 72) MUSTROPH, HEINZ,DIPL.-CHEM.;BARTEL, REINHARD,DIPL.-CHEM.;ZEISLER, GRIT;DD;  
 73) siehe (72)  
 74) DIPL.-CHEM. VIKTORIA PRELL, VEB FILMFABRIK WOLFEN, 4440 WOLFEN, RUDI-ARNDT-STR.  
 13
- 

---

**54) ZWEIKOMPONENTENDIAZOTYPIEMATERIAL**


---

57)Die Erfindung betrifft ein Zweikomponentendiazotypiematerial zur Informationsaufzeichnung. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, ein Zweikomponentendiazotypiematerial mit verbesserten Farbtoenen herzustellen, insbesondere einen Kuppler, der mit Diazokomponenten neutralblaue Farbstoffe liefert. Dies wird dadurch geloeset, indem das Zweikomponentenmaterial als Blaukuppler 2-Hydroxy-3-naphtoesaeureanilide der allgemeinen Formel, in der R<sub>1</sub> Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, enthaelt. Die Erfindung kann auf dem Gebiet der Informationsaufzeichnung angewendet werden. - Formel -

VEB Filmfabrik Wolfen

Wolfen, den 17. Juni 1980

PN 829 Wa/No

D.Ch. Mustroph, Heinz  
D.Ch. Bartel, Reinhard  
Laborantin Zeisler, Grit

Int.Cl.<sup>3</sup>: G 03 C 1/54

### Zweikomponentendiazotypiematerial

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Zweikomponentendiazotypiematerial zur Informationsaufzeichnung.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekanntlich werden für die Herstellung von Diazotypiematerialien lichtempfindliche Benzendiazoniumverbindungen verwendet, die in 4-Stellung zur Diazoniumgruppe eine tertiäre Aminogruppe sowie weitere Substituenten im Benzenring, vorzugsweise in 2- und 5-Stellung, enthalten und Kupplungskomponenten, die mit diesen Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen zu reagieren vermögen (Übersicht bei J. KOSAR, "Light-Sensitive Systems" Verlag J. Wiley und Sons, New York 1965 und J. MUNDER in G. HAASE, "Wissenschaftliche Grundlagen der Reprographie, Hannover 1975, S. 120). Durch Variation der Struktur sowohl der Diazo- als auch der Kupplungskomponente kann man eine große Anzahl ver-

schiedener Farbtöne erzeugen.

So ist es beispielsweise aus den oben zitierten Übersichten von KOSAR und MUNDER bekannt, daß man blaue Farbtöne mit den genannten Diazoverbindungen und Derivaten des 2,3-Dihydroxynaphthalins, wie sie im DR-P 676 899 beschrieben sind, erhält. Diese Blautöne sind jedoch rotstichig.

Ferner sind als Blaukuppler Derivate des 2-Hydroxy-3-naphthoesäureanilids aus der US-PS 3 573 051 und der DE-AS 1 772 980 bekannt, die im Anilidring niedere Alkyl-, Alkoxygruppen und/oder Halogene tragen. Die damit erhaltenen Azofarbstoffe ergeben jedoch auch ein rotstichiges Blau.

Für bestimmte Zwecke, z. B. wenn man in Kombination mit entsprechenden Gelb- und Rotkomponenten schwarze Farbtöne erhalten will, sind aber neutralblaue Farbtöne erforderlich. Derartige neutrale Bilder sind oftmals besonders erwünscht, da sie ein gefälliges Aussehen haben und einen Bildfarbton liefern, der einer Vielzahl von zu kopierenden Vorlagen nahekommt. Weiterhin sind für Farbprüffolien, z. B. auf Celluloseacetat- oder Polyethylenterephthalatfolien als Trägermaterial, die der Normfarbe Blau möglichst nahekommen, neutralblaue Farbtöne erwünscht.

#### Ziel der Erfindung

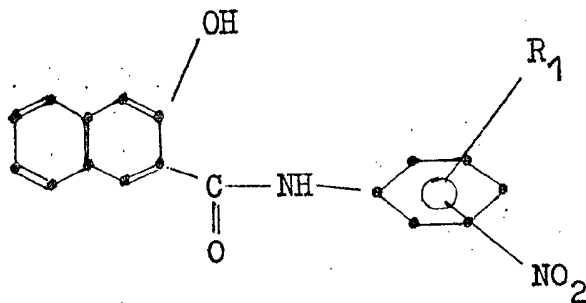
Ziel der Erfindung ist es, ein Zweikomponentendiazotypiematerial mit verbesserten Farbtönen herzustellen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die bekannten Blaukuppler bilden nach ihrer Umsetzung zu Azofarbstoffen rotstichige Farbbilder.

Aufgabe der Erfindung ist es nun, Kuppler zu finden, die mit

den Diazokomponenten neutralblaue Farbstoffe liefern.  
Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem das Zweikomponentendiazotypiematerial mit 2-Hydroxy-3-naphthoesäureaniliden als Blaukuppler, als Blaukuppler 2-Hydroxy-3-naphthoesäureanilide der allgemeinen Formel



in der

$R_1$  Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen

bedeuten,  
enthält.

Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen neuen Blaukupplungskomponenten ergeben zusammen mit den Diazoverbindungen neutralblaue Azofarbstoffe, die deutlich längerwellige Absorptionsmaxima gegenüber Azofarbstoffen aus herkömmlichen Kupplern besitzen. Sie können in der Textilfärberei und in der Diazotypie eingesetzt werden. Als Trägermaterial für das Zweikomponentendiazosystem ist jeder übliche Schichtträger geeignet.

Die Diazoverbindungen, die in Verbindung mit den erfindungsgemäßen Kupplungskomponenten zur Erzeugung von Blautönen verwendet werden, sind bekannt. Sie sind Derivate des einseitig diazotierten p-Phenylendiamins mit einem oder zwei Substituen-

ten, z. B. Alkyl-, Aralkyl- oder Hydroxyalkylgruppen in der Aminogruppe und gegebenenfalls weiteren Substituenten, z. B. Alkyl-, Alkoxygruppen und Halogene, im Benzenring.

Die neuen Kupplungskomponenten lassen sich leicht herstellen, indem das 2-Hydroxy-3-naphthoesäurechlorid in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Toluol, Chlorbenzol, bei erhöhter Temperatur mit dem entsprechenden Anilinderivat umgesetzt wird. Man kann auch die Naphthoesäure mit der Aminoverbindung in Gegenwart von Thionylchlorid umsetzen.

#### Ausführungsbeispiele

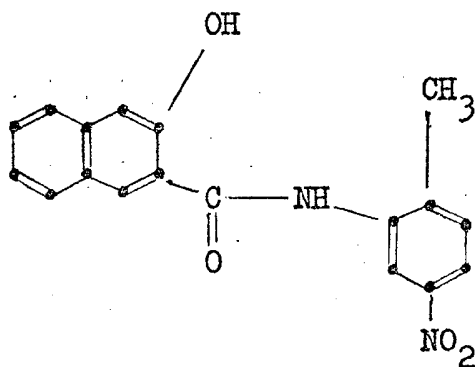
##### a) Herstellung

###### Beispiel 1

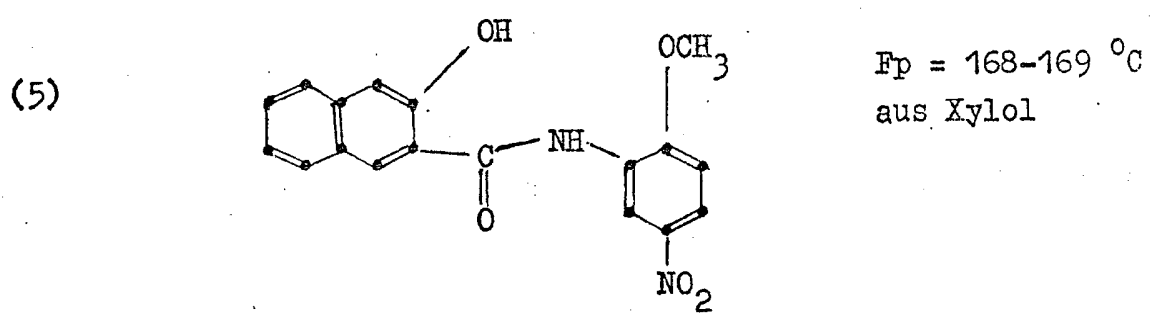
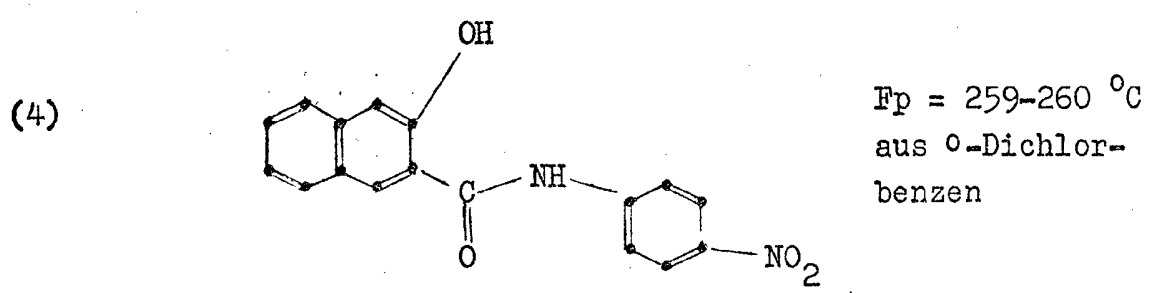
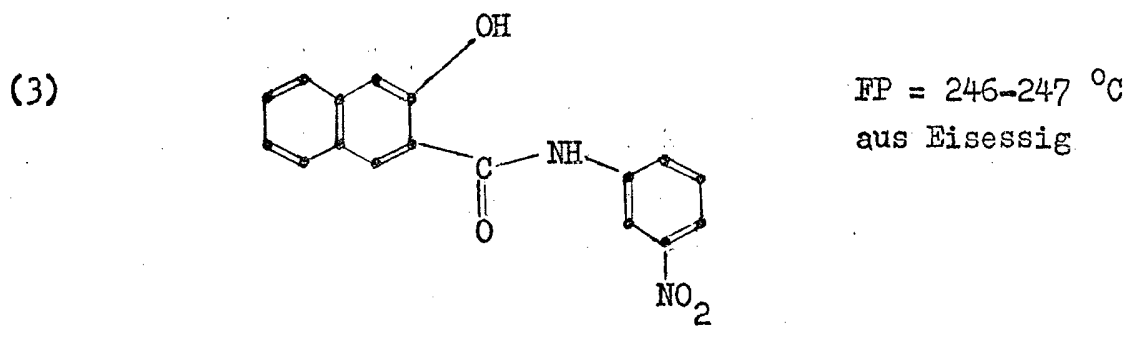
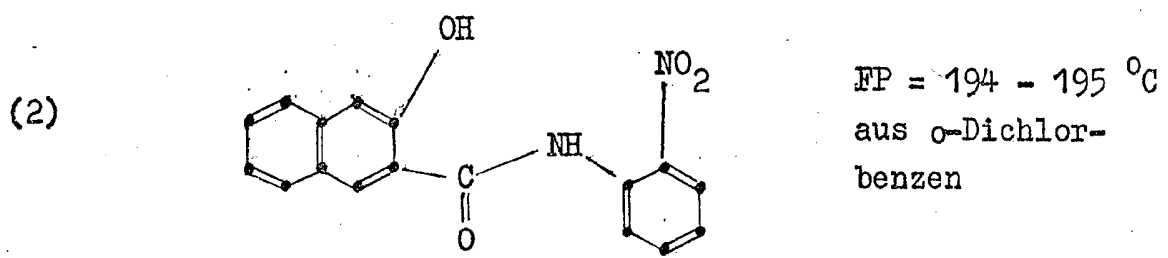
18,8 g (0,1 Mol) 2-Hydroxynaphthoesäure werden in 80 ml Chlorbenzol und einigen Tropfen Pyridin suspendiert, unter Rühren mit 8 ml Thionylchlorid versetzt und erwärmt. Nach etwa einstündigem Erwärmen unter Rückfluß ist die HCl- und SO<sub>2</sub>-Entwicklung beendet und eine klare Lösung entsteht. In die kochende Lösung wird eine warme Lösung von 15,3 g 2-Methyl-5-nitroanilin in 100 ml Chlorbenzol gegossen.

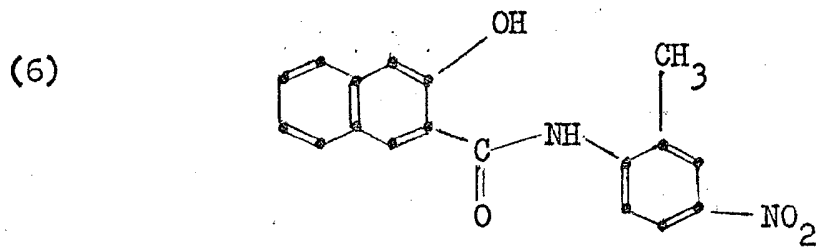
Nach kurzem Nachrühren wird das Lösungsmittel durch Wasserdampfdestillation abgeblasen, der Rückstand abfiltriert, in Wasser aufgeschlämmt, erneut abfiltriert und aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert. Hierbei erhält man 27,8 g eines leicht gelblichen Pulvers mit einem von Fp 155 bis 156 °C, das folgende Strukturformel besitzt:

(1)

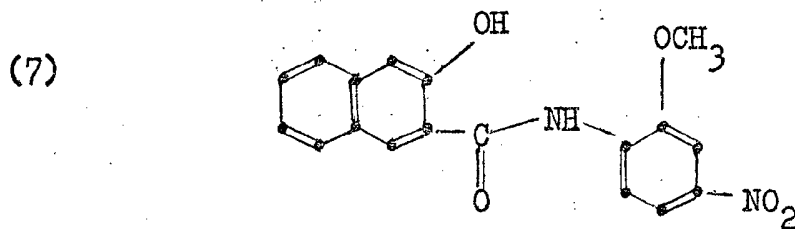


Nach der oben angegebenen Arbeitsweise wurden auch die Verbindungen der Formeln 2 bis 7 hergestellt.





Fp = 233-234 °C  
aus o-Dichlorbenzen



Fp = 225-226 °C  
aus o-Dichlorbenzen

## b) Anwendung

### Beispiel 2

Zunächst wird eine 10 %ige Celluloseacetatlösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  (7 : 1) hergestellt und auf 100 g Lösung 0,5 g Diethylphthalat zugesetzt. Unter Verwendung von 100 g der beschriebenen Lösung werden Beschichtungsmassen zur Herstellung von Diazotypieaufzeichnungsmaterialien dadurch hergestellt, daß folgende Verbindungen zugesetzt werden:

- 0,3 g p-Toluensulfonsäure
- 0,65 g 2-Hydroxy-2-methyl-5-nitro-3-naphthanilid (Formel 1)
- 0,6 g 3-Methoxy-4-pyrrolidinobenzendiazoniumtetrachlorozinkat

Die Beschichtungsmasse wird dann auf einen mit einer Haftschrift versehenen Polyethylenterephthalatfilmschichtträger aufgetragen und getrocknet. Die Schichtdicke beträgt 6,5  $\mu\text{m}$ .

Nach dem Aufbelichten einer Positivvorlage und Entwicklung in

Ammoniakatmosphäre erhält man ein Positivduplikat von neutralblauer Farbe ( $\lambda_{\text{max.}} = 625 \text{ nm}$ ,  $E_{\text{max.}} = 1,5$ ).

Wird an Stelle von 2-Hydroxy-2-methyl-5-nitro-3-naphthanilid als Blaukuppler 2-Hydroxy-2-methyl-3-naphthanilid eingesetzt, erhält man ein violettstichiges Blau ( $\lambda_{\text{max.}} = 592 \text{ nm}$ ).

### Beispiel 3

Das Trägermaterial des Beispiels 2 wird mit folgender Lösung beschichtet:

100 g	Celluloseacetat (10 %ig) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (7 : 1)
0,5 g	Diethylphthalat
0,3 g	p-Toluensulfonsäure
0,65 g	2-Hydroxy-2-methyl-5-nitro-3-naphthanilid (Formel 1)
0,55 g	4-N,N-Diethylaminobenzendiazoniumtetrafluoroborat.

Nach dem Trocknen beträgt die Schichtdicke 7  $\mu\text{m}$ .

Nach dem Aufbelichten einer Positivvorlage und Entwicklung mit wäßrigen Ammoniakdämpfen erhält man ein Positivduplikat von brillianter blauer Farbe ( $\lambda_{\text{max.}} = 610 \text{ nm}$ ,  $E_{\text{max.}} = 1,45$ ).

Wird an Stelle der Kupplungskomponente von Formel 1 das 2-Hydroxy-2-methyl-3-naphthanilid eingesetzt, erhält man ein rotstichiges Blau.

### Beispiel 4

Das Trägermaterial des Beispiels 2 wird mit folgender Lösung beschichtet:

100 g	Celluloseacetat (10 %ig) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (7 : 1)
0,5 g	Diethylphthalat

- 0,3 g p-Toluensulfonsäure  
0,7 g 2-Hydroxy-2-methoxy-4-nitro-3-naphthanilid  
(Formel 7)  
0,75 g 2,5-Diethoxy-4-morpholinobenzendiazoniumtetra-  
fluoroborat

Nach dem Trocknen beträgt die Schichtdicke 6 - 6,5  $\mu$ m.

Nach dem Aufbelichten einer Positivvorlage und Entwicklung mit wäßrigen Ammoniakdämpfen erhält man ein Positivduplikat von neutralblauer Farbe ( $\lambda_{\text{max.}} = 590 \text{ nm}$ ,  $E_{\text{max.}} = 1,5$ ).

Wird an Stelle der Kupplungskomponente Formel 7 das 2-Hydrox-2-methoxy-3-naphthanilid eingesetzt, erhält man ein violettstichiges Blau ( $\lambda_{\text{max.}} = 582 \text{ nm}$ ).

#### Beispiel 5

Das Trägermaterial des Beispiels 2 wird mit folgender Lösung beschichtet:

- 100 g Celluloseacetat (10 %ig) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  (7 : 1)  
0,5 g Diethylphthalat  
0,4 g p-Toluensulfonsäure  
0,18 g Acetessigbenzylamid  
1 g 2-Hydroxy-2-methyl-5-nitro-3-naphthanilid  
(Formel 1)  
1,15 g 2,5-Dibutoxy-4-piperidinobenzendiazoniumtetra-  
fluoroborat

Nach dem Aufbelichten einer Positivvorlage und Entwicklung mit wäßrigen Ammoniakdämpfen erhält man ein Positivduplikat von malachitgrüner Farbe.

Beispiel 6

Das Trägermaterial des Beispiels 2 wird mit folgender Lösung beschichtet:

100 g	Celluloseacetat (10 %ig) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (7 : 1)
0,5 g	Diethylphthalat
0,4 g	p-Toluensulfonsäure
0,18 g	Acetessigbenzylamid
1 g	2-Hydroxy-2-methyl-4-nitro-3-naphthanilid (Formel 6)
0,95 g	3-Methoxy-4-pyrrolidinobenzendiazoniumtetrachlorozinkat

Nach dem Aufbelichten einer Positivvorlage und Entwicklung mit wäßrigen Ammoniakdämpfen erhält man ein Positivduplikat von blaugrüner Farbe.

Beispiel 7

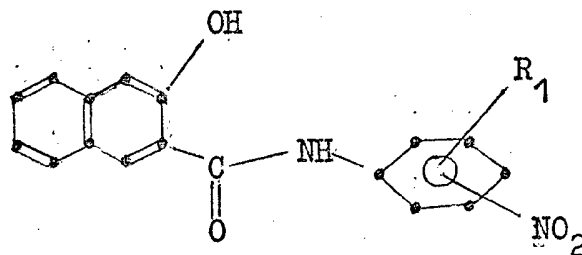
Das Trägermaterial des Beispiels 2 wird mit folgender Lösung beschichtet:

100 g	Celluloseacetat (10 %ig) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (7 : 1)
0,5 g	Diethylphthalat
0,4 g	p-Toluensulfonsäure
0,6 g	Cyanacetmorpholid
0,25 g	1-Hydroxy-2-naphthopiperidid
0,5 g	2-Hydroxy-2-methyl-5-nitro-3-naphthanilid (Formel 1)
1,25 g	2,5-Dibutoxy-4-morpholiniobenzendiazoniumtetrafluoroborat

Nach dem Aufbelichten einer Positivvorlage und Entwicklung mit wäßrigen Ammoniakdämpfen erhält man ein Positivduplikat von grau-schwarzem Farbton.

E r f i n d u n g s a n s p r u c h

Zweikomponentendiazotypiematerial mit 2-Hydroxy-3-napthoesäureaniliden als Blaukuppler, gekennzeichnet dadurch, daß es als Blaukuppler 2-Hydroxy-3-napthoesäureanilide der allgemeinen Formel



in der

R<sub>1</sub> Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen

bedeutet,

enthält.