



**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

**(12) PATENTSCHRIFT A5**

(11)

**644 699**

|                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(21) Gesuchsnummer: 1799/80</p> <p>(22) Anmeldungsdatum: 07.03.1980</p> <p>(30) Priorität(en): 14.05.1979 DD 212853</p> <p>(24) Patent erteilt: 15.08.1984</p> <p>(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.08.1984</p> | <p>(73) Inhaber:<br/>VEB Filmfabrik Wolfen, Wolfen 1 (DD)</p> <p>(72) Erfinder:<br/>Heinz Mustroph, Dessau (DD)<br/>Dr. Jörg Marx, Dessau (DD)<br/>Wolfgang Rauh, Halle (DD)<br/>Dr. Joachim Epperlein, Wolfen (DD)</p> <p>(74) Vertreter:<br/>A. Rossel, Dipl.-Ing. ETH, Zürich</p> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

**(54) Ein- oder Zweikomponenten-Diazotypiematerial.**

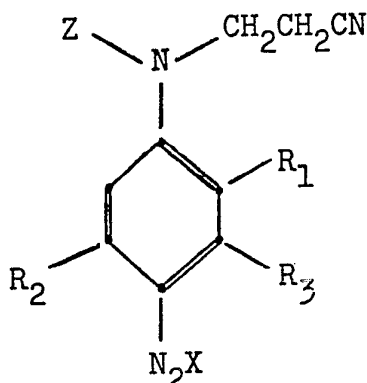
(57) Durch den Einsatz von Diazoniumverbindungen mit einer erhöhten Kupplungsgeschwindigkeit soll ein Diazotypiematerial mit kurzen Entwicklungszeiten erhalten werden. Ebenso ist eine hohe Lichtempfindlichkeit und thermische Stabilität angestrebt.

Die Diazoniumverbindungen sollen dabei mit den herkömmlichen Azokupplungskomponenten blaue oder schwarze Farbtöne bilden.

Diese Aufgabe wird durch Einsatz von mit 4-N-Cyanethyl-N-N-aminogruppen substituierten Benzoldiazoniumverbindungen gelöst. Diese Verbindungen besitzen eine deutlich höhere Kupplungsaktivität gegenüber Diazoniumverbindungen, die in 4-Stellung zur Diazoniumgruppe eine in bekannter Weise substituierte Aminogruppe oder einen heterocyclischen Rest enthalten.

## PATENTANSPRUCH

Ein- oder Zweikomponenten-Diazotypiematerial mit einem substituierten 4-Aminobenzoldiazoniumsalz als lichtempfindliche Verbindung, dadurch gekennzeichnet, dass das Material ein substituiertes 4-Aminobenzoldiazoniumsalz der allgemeinen Formel



in der

- Z Wasserstoff, eine Alkyl- oder Hydroxylalkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkyl- oder Aralkylgruppe mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen oder die  $\beta$ -Cyanethylgruppe
- R<sub>1</sub> Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogene, eine fluoriierte Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Cyanalkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die Trifluormethylgruppe
- R<sub>2</sub> Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogene, eine fluoriierte Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Cyanalkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die Trifluormethylgruppe
- R<sub>3</sub> Wasserstoff oder Halogen und
- X das Anion der Diazoniumverbindung bedeuten, enthält.

Die Erfindung betrifft Diazotypiematerial mit neuartigen lichtempfindlichen Diazoniumverbindungen, das Ein- oder Zweikomponentenmaterial sein kann.

Bekanntlich werden für die Herstellung von Diazotypiematerialien lichtempfindliche Benzoldiazoniumverbindungen verwendet, die in 4-Stellung zur Diazoniumgruppe eine tertiäre Aminogruppe sowie weitere Substituenten im Benzolring, vorzugsweise in 2- und 5-Stellung, enthalten. Die für Diazotypiezwecke wichtigen Eigenschaften, wie Lichtempfindlichkeit, thermische Stabilität und Kupplungsgeschwindigkeit der Diazoniumverbindungen werden hauptsächlich durch diese Substituenten bestimmt (Übersicht bei J. Munder in G. Haase [Ed.] wissenschaftliche Grundlagen der Reprographie, Hannover 1975, S. 120).

Speziell die Kupplungsgeschwindigkeit der Diazoniumverbindungen wird durch die Reste am tertiären Stickstoffatom und die weiteren im Benzolring vorhandenen Substituenten beeinflusst. So erhöhen gegenüber niederen Alkylgruppen längere Kohlenstoffketten oder Aralkylgruppen am Stickstoffatom ebenso wie bestimmte heterocyclische Reste anstelle der tertiären Aminogruppe, wie Norpolidin oder Pipedin, die Kupplungsgeschwindigkeit. Weiterhin bewirken längere Kohlenstoffketten von zusätzlich im Benzolkern vor-

handenen Alkoxygruppen eine schnellere Kupplung (Munder, oben zitiert).

Die so erreichbaren Kupplungsgeschwindigkeiten reichen für bestimmte Zwecke nicht aus. Neuere Lichtpausgeräte besitzen starke Lichtquellen, die relativ kurze Belichtungszeiten ermöglichen. Auf Grund der zu geringen Kupplungsgeschwindigkeit und der damit langen Entwicklungszeit lässt sich eine Entwicklung in dem gleichen Gerät nicht mit der durch die Belichtung möglichen Geschwindigkeit aufrecht erhalten.

Weiterhin besitzen schneller kuppelnde Diazoniumverbindungen für Einkomponentendiazotypiematerialien Bedeutung, weil dann anstelle der alkalischen Entwicklerlösungen neutrale oder schwach saure Lösungen eingesetzt werden können, die weitaus beständiger als alkalische sind, in denen jedoch die Kupplung wesentlich langsamer abläuft.

Der Nachteil der geringen Kupplungsgeschwindigkeit kann nicht durch aktivere Kupplungskomponenten ausgeglichen werden, weil man dann in den Farbtönen zu stark eingeengt würde.

Bekannt sind Bemühungen durch Variation der Substituenten am Benzolring in 2- und 3-Position die Kupplungsgeschwindigkeit zu erhöhen. So ist aus der DE-PS 676820 bekannt, dass in 3-Stellung zur Diazoniumgruppe eine Trifluormethylgruppe die Kupplungsgeschwindigkeit wesentlich erhöht. Die Lichtempfindlichkeit der Diazoniumverbindungen wird dadurch jedoch verschlechtert. Eine Trifluormethylgruppe in 2-Stellung zur Diazoniumgruppe erhöht, wie aus der DE-OS 1572106 und der DE-OS 2149746 bekannt ist, neben der Kupplungsgeschwindigkeit auch die Lichtempfindlichkeit der Benzoldiazoniumsalze. Ähnlich wie Trifluormethylgruppen erhöhen auch andere Gruppen die Kupplungsgeschwindigkeit. Aus der DE-OS 1572098 sind Diazoniumverbindungen mit fluoriierten Alkoxygruppen und aus der DE-OS 1930344 Benzoldiazoniumverbindungen mit Cyanalkoxygruppen bekannt, die schnell kuppeln. Mit diesen Diazoniumverbindungen und herkömmlichen Azokupplungskomponenten wie 2,3-Dihydroxynaphtalin und 2-Hydroxy-3-naphtoesäureaniliden, die in einer alkalischen wässrigen Lösung oder in Ammoniakdampf gekuppelt werden, erhält man jedoch keinen blauen oder schwarzen Azofarbstoff, sondern rote bis violette Farbstoffe.

Ziel der Erfindung ist es, ein Diazotypiematerial mit kurzen Entwicklungszeiten, hoher Lichtempfindlichkeit und thermischer Stabilität herzustellen.

Aufgabe der Erfindung ist es, Diazoniumverbindungen zu finden, die sich durch eine erhöhte Kupplungsgeschwindigkeit gegenüber herkömmlichen Verbindungen auszeichnen. Diese Diazoniumverbindungen sollen mit den herkömmlichen Azokupplungskomponenten blaue oder schwarze Farbtöne bilden.

Die Aufgabe wird nach der Erfindung gemäss dem Patentanspruch gelöst.

Die erfindungsgemäss vorgeschlagenen neuen Diazoniumverbindungen besitzen eine deutlich höhere Kupplungsaktivität gegenüber solchen Diazoniumverbindungen, die in 4-Stellung zur Diazoniumgruppe eine Aminogruppe, die in bekannter Weise substituiert ist, oder einen heterocyclischen Rest enthalten.

Die mit den beanspruchten Diazoniumverbindungen und üblicherweise verwendeten Kupplungskomponenten hergestellten Farbstoffe sind bemerkenswert lichter, als die mit den entsprechenden, in bekannter Weise substituierten Diazoniumverbindungen erhaltenen.

Die Diazoniumverbindungen werden in üblicher Weise in Form ihrer beständigen Komplex- oder Doppelsalze abgeschieden. Mit den gebräuchlichen Stabilisatoren und Zusätzen, wie Sulfosalicylsäure, Phenyllessigsäure, Thioharnstoff,

Zinkchlorid usw. sind sie gut verträglich. Als Trägermaterialien können wie üblich Kunststoffolien, Papier, Transparentpapier, transparentisiertes Papier und Glas eingesetzt werden.

Je nach Wahl der Substituenten können die Diazoniumverbindungen für Ein- oder Zweikomponentendiazotypiematerial verwendet werden.

#### Beispiel 1

In 1000 ml einer 7,5%igen Celluloseacetatlösung in Methylenchlorid/Methanol, die auf 10 bis 15 m<sup>2</sup> Fläche vergossen wird und einen transparenten Film ergibt, wird ein Diazosystem folgender Zusammensetzung eingebracht:

8 g 4-N-Ethyl-N-Cyanethylaminobenzoldiazoniumsulfat  
8 g 2,3-Dihydroxynaphthalin  
3 g Acetoacetanilid  
2 g Sulfosalicylsäure

Die verwendete Diazoverbindung erhält man, indem das Nitrosierungsprodukt von N-Cyanethyl-N-ethylanilin nach katalytischer Reduktion (Raney – Ni/H<sub>2</sub>) in einem Gemisch aus 20 Teilen Eisessig und einem Teil Schwefelsäure durch Isoamylnitrit diazotiert und durch Ether ausgefällt wird. Durch Entwicklung bei 40 °C unter konstanter NH<sub>3</sub>-Atmosphäre sind nach 26 s 90% der maximalen Farbdichte erreicht.

Im Beispiel 1 für 4-N-Cyanethyl-N-ethylaminobenzoldiazoniumsulfat die äquimolare Menge 4-N,N-Diethylaminobenzoldiazoniumtetrafluoroborat eingesetzt, verlängert diese Zeit um ca. 20% auf 32 s.

#### Beispiel 2

In 1000 ml einer 7,5%igen Polyvinylalkohollösung in Wasser, die auf 10 bis 15 m<sup>2</sup> Fläche vergossen wird und einen transparenten Film ergibt, wird ein Diazosystem folgender Zusammensetzung eingebracht)

8 g 4-N-Hydroxyethyl-N-cyanethylaminobenzoldiazoniumsulfat  
10 g R-Salz  
2 g Oxalsäure

Die verwendete Diazoniumverbindung erhält man analog Beispiel 1 aus N-Hydroxy-N-cyanethylanilin.

Durch Entwickeln bei 40 °C unter konstanter NH<sub>3</sub>-Atmosphäre sind nach 32 s 90% der maximalen Farbdichte erreicht. Wird 4-N-Hydroxy-N-Ethylaminobenzoldiazoniumtetrafluoroborat eingesetzt, verlängert sich diese Zeit auf 39 s.

#### Beispiel 3

In 1000 ml einer 7,5%igen Celluloseacetatlösung in Methylenchlorid/Methanol, die auf 10 bis 15 m<sup>2</sup> Fläche vergossen wird, und einen transparenten Film ergibt, wird ein Diazosystem folgender Zusammensetzung eingebracht:

8 g 4-N-Cyanethyl-N-ethyl-3-methylbenzoldiazoniumsulfat  
6 g Naphtol-AS-OL  
2 g Resorcin  
2 g Cyanessigsäureanilid  
5 2 g 4-Toluolsulfonsäure

Die Diazoniumverbindung wurde analog Beispiel 1 über die Nitrosierung von 2-Methyl-N-Cyanethyl-N-ethylanilin hergestellt.

Verwendet man anstelle der obigen Diazoniumverbindung eine äquimolare Menge 4-Pyrrolidino-3-methylbenzoldiazoniumverbindung, so erhält man ein Diazotypiematerial, das langsamer kuppelt und deutlich weniger lichtechte Azofarbstoffe entwickelt.

#### 15 Beispiel 4

In 1000 ml einer 7,5%igen Cellulosepropionatlösung in Methylenchlorid/Methanol, die auf 10 bis 15 m<sup>2</sup> Fläche vergossen wird und einen transparenten Film ergibt, wird ein Diazosystem folgender Zusammensetzung eingebracht:

20 9 g 2,5-Diethoxy-4-N,N-dicyanethylaminobenzoldiazoniumsulfat  
8 g 2,3-Dihydroxynaphthalin  
3 g Acetoacetbenzylamid  
2 g Sulfosalicylsäure

25 Das Nitrierungsprodukt von Hydrochinondiethylether wird katalytisch reduziert (Raney-Ni/H<sub>2</sub>), cyanethyliert und entsprechend Beispiel 1 weiterverarbeitet.

Verwendet man anstelle der obigen Diazoniumverbindung eine äquimolare Menge 2,5-Diethoxy-4-morpholinbenzoldiazoniumverbindung, so erhält man ein Diazotypiematerial, das langsamer kuppelt und deutlich weniger lichtechte Azofarbstoffe entwickelt.

#### Beispiel 5

35 In 1000 ml einer 7,5%igen Celluloseacetatlösung in Methylenchlorid/Methanol, die auf 10 bis 15 m<sup>2</sup> Fläche vergossen wird und einen transparenten Film ergibt, wird ein Diazosystem folgender Zusammensetzung eingebracht:

8 g 4-N,N-Dicyanethylamino-2-propylbenzoldiazoniumsulfat  
40 2 g Sulfosalicylsäure

Die verwendete Diazoniumverbindung erhält man aus 3-Propyl-N,N-dicyanethylanilin analog Beispiel 1.

Durch Entwicklung nach dem Feuchtverfahren bei konstantem pH > 8 wird mit Phloroglucin und 2-Hydroxy-3-naphtoesäureethanolamid nach 20 s 90% der maximalen Farbdichte erreicht. Verwendet man anstelle der obigen Diazoniumverbindung eine äquimolare Menge 4-N,N-Diethylamino-3-propylbenzoldiazoniumverbindung, so verlängert sich 50 die Entwicklungszeit um über 20% auf 26 s.