

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**28.07.82**

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **G 03 C 1/58**

②① Anmeldenummer: **80100807.9**

②② Anmeldetag: **18.02.80**

⑤④ **Zweikomponenten-Diazotypiematerial.**

③⑩ Priorität: **26.02.79 DE 2907446**

⑦③ Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**  
**Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**03.09.80 Patentblatt 80/18**

⑦② Erfinder: **Frommeld, Hans-Dieter, Dr.,**  
**Simrockstrasse 7A, D-6200 Wiesbaden (DE)**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**28.07.82 Patentblatt 82/30**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR GB IT NL SE**

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
**DE-A-2 000 819**  
**NL-A-6 908 263**  
**US-A-2 560 137**  
**US-A-2 970 909**

R. Landau: «Classification des copulants contenus dans les rapports FIAT 813», 1962, Adrews paper and Chem. Co., Great Neck, N.Y. US, Seite 49

RESEARCH DISCLOSURE Nr. 116, Dezember 1973, Homewell, Havant Hampshire, GB, "Two component diazotype process", Seiten 35-37

**EP 0 014 982 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Zweikomponenten-Diazotypiematerial

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Zweikomponenten-Diazotypiematerial, bestehend aus einem Schichtträger und einer darauf aufgetragenen lichtempfindlichen Schicht aus mindestens einem lichtempfindlichen Diazoniumsalz und einem Kuppler. Zur Verwendung in Zweikomponenten-Diazotypiematerialien wurde bereits viele zu einem blauen Farbstoff kuppelnde Verbindungen beschrieben. Der wesentliche Teil bezieht sich auf 2-Hydroxynaphthalinderivate, z.B. 2-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäureamide, die in Kombination mit p-Aminobenzoldiazoniumsalzen für Blau- und, in Kombination mit anderen Kupplern, für Schwarzeinstellungen technisch eingesetzt werden. Aus dem „Landau-Bericht“, 9-17, Seite 49 (1962), sind auch 1-Hydroxynaphthalin-3,8-sulfonsäureamide als Blaukuppler bekannt, für die jedoch entweder keine technischen Angaben gemacht werden oder solche, die nicht auf eine besondere Eignung schliessen lassen. So werden sie als lichtbeständig, langsam kuppelnd mit blassblauer oder, in Kombination mit einem speziellen p-Aminobenzoldiazoniumsalz (Blausalz), mit schön blauer Farbe sowie als stark basisch charakterisiert.

p-Aminobenzoldiazoniumsalze haben neben vielen Vorteilen auch einige gravierende Nachteile. So verfärbt sich bei der Aktenlagerung mit der Zeit der Hintergrund der Pausen, er vergilbt. Bei einer pH-Verschiebung, z.B. durch saure Dämpfe, verlieren die Farbstoffe ihren Kontrast und schlagen, ähnlich wie pH-Indikatorfarbstoffe, nach weinrot bis hellgelben Farbtönen um. Gerade bei den vielverwendeten, lichtempfindlichen p-Aminobenzoldiazoniumsalzen ist auch die thermische Stabilität begrenzt, was zu Kontrastverlusten bei der Lagerung von unbelichtetem Material führt.

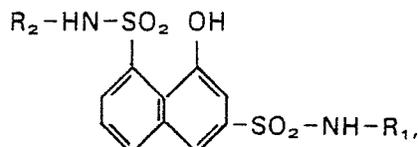
Es ist auch bekannt (US-A-Nr. 2286701), vornehmlich für Einkomponenten-Diazotypiematerialien p-Mercapto-2,5-dialkoxybenzoldiazoniumsalze zu verwenden. Aufgrund ihrer relativ hohen Kupplungsaktivität und der damit verbundenen unvorteilhaften Lagerfähigkeit, hat man sie lange Zeit als für Zweikomponenten-Materialien nicht geeignet angesehen. Kürzlich wurden Zweikomponenten-Diazotypiematerialien mit p-Mercapto-2,5-dialkoxybenzoldiazoniumsalzen bekannt, welche mit Phenolen als Gelbkupplern und Resorcyssäure oder Resorcyssäureamiden als Rotbraunkupplern zu interessanten, kontrastreichen Braunmarken mit besonders aktenfestem, hellem Pausengrund führen. Es war bisher aber nicht möglich, auch entsprechende Blau- oder Schwarzmarken zu entwickeln. Die üblichen Blaukuppler bilden mit p-Mercapto-2,5-dialkoxybenzoldiazoniumsalzen nur rotviolette bis violettblaue Farbstoffe und nicht die von den p-Aminobenzoldiazoniumsalzen her bekannten neutral blauen Farbtöne. Dabei ist die hohe Kupplungsaktivität und die Rotverschiebung der Farbstoffe typisch für p-Mercapto-2,5-dialkoxybenzoldiazoniumsalze.

Schwarzeinstellungen werden in der Diazotypie durch Mischen von zwei oder mehr Kupplern erreicht [Kosar, „Light-Sensitive Systems“, Wiley & Sons, New York (1965), Seite 303]. Hierfür ist es in der Regel nötig, einen wenig rotstichigen Blaukuppler einzusetzen, dessen Kupplungsgeschwindigkeit in einer ähnlichen Größenordnung liegt, wie die der beigemischten Gelb- und Braunkuppler.

Es zeigte sich, dass keines der bekannten 2-Hydroxynaphthalinderivate für Schwarzeinstellungen mit p-Mercapto-2,5-dialkoxybenzoldiazoniumsalzen geeignet ist. Die vielverwendeten 2-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäureamide zum Beispiel kuppeln zu schnell und bilden rotstichige Farbstoffe. Auch die als Kuppler bekannten 1-Hydroxynaphthalinderivate, z.B. aus der DE-B-Nr. 1068555, kuppeln mit p-Mercapto-2,5-dialkoxybenzoldiazoniumsalzen zu weinroten Farbstoffen. Schliesslich sind aus DE-B-Nr. 1240738 1-Hydroxy-4-alkylnaphthalin-8-sulfonamidderivate als kontrastreiche Kuppler bekannt. Diese zeigen jedoch eine so hohe Kupplungsaktivität, dass mit p-Mercapto-2,5-dialkoxybenzoldiazoniumsalzen keine lagerfähigen, stabilen Diazotypiematerialien hergestellt werden können. In der DE-B-Nr. 2000819 werden 1-Hydroxynaphthalin-3-sulfonsäure-8-sulfonamidderivate als Blaukuppler, bevorzugt in Kombination mit p-Aminobenzoldiazoniumsalzen, beschrieben. In Kombination mit p-Mercapto-2,5-dialkoxybenzoldiazoniumsalzen bilden auch diese rotstichige, violette Farbstoffe, die weder für Blau- noch für Schwarzeinstellungen brauchbar sind. Aus DE-B-Nr. 1229844 sind 1-Hydroxynaphthalin-8-sulfonsäureamide, die weiter substituiert sein können, als Alkalispender in Diazotypiematerialien bekannt. Dass sie als Kuppler geeignet sind, lässt sich daraus keineswegs entnehmen. Streichlösungen mit den dort beschriebenen 1-Hydroxynaphthalin-4,8-disulfonsäurediamiden dunkeln beim Stehen rasch und sind wenig brauchbar. Ähnliches gilt für die in der DE-A-Nr. 1772697 beschriebenen 1-Hydroxynaphthalin-4-sulfonsäure-8-sulfonamide.

Aufgabe war es daher, Blaukuppler mit angepasster Kupplungsaktivität zu finden, die mit p-Mercapto-2,5-dialkoxybenzoldiazoniumsalzen neutral-blaue Farbstoffe bilden, welche aufgrund dieser Eigenschaften auch für Schwarzeinstellungen geeignet sind.

Gegenstand der Erfindung ist damit ein Zweikomponenten-Diazotypiematerial, bestehend aus einem Schichtträger und einer darauf aufgetragenen lichtempfindlichen Schicht, die als lichtempfindliche Komponente mindestens ein Benzoldiazoniumsalz und mindestens einen Kuppler enthält, gekennzeichnet durch die Kombination von mindestens einem 2,5-Dialkoxy-4-mercapto-2,5-dialkoxybenzoldiazoniumsalz und mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel



worin  $R_1$  und  $R_2$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl bedeuten, die weiter substituiert sein können.

Als Benzoldiazoniumsalz wird vorzugsweise ein 2,5-Dialkoxy-4-arylmercaptobenzoldiazoniumsalz, insbesondere 2,5-Diethoxy-4-p-tolymercaptobenzoldiazoniumsalz eingesetzt, das in Form seines Tetrafluorborats, Sulfats oder Chlorids als Doppelsalz, z.B. mit Zinkchlorid, Verwendung findet.

In der allgemeinen Formel bedeuten  $R_1$  und  $R_2$  vorzugsweise Alkyl oder Alkenyl, Aryl, Aralkyl oder Cycloalkyl mit jeweils bis zu 10 Kohlenstoffatomen, welche durch Alkyl oder Alkoxy mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen, durch Carboxyl, durch Acyl mit jeweils bis zu 3 Kohlenstoffatomen, durch Phenoxy, durch Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, durch Hydroxyl oder durch gegebenenfalls alkylsubstituiertes Amin substituiert sein können.

Ganz besonders bewährt haben sich Verbindungen nach der allgemeinen Formel, in der  $R_1$  ein gegebenenfalls substituiertes Aryl und  $R_2$  ein gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aralkyl oder Cycloalkyl darstellen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass gerade die erfindungsgemässen 1-Hydroxynaphthalin-3,8-disulfonsäureamide in Kombination mit den p-Mercaptobenzoldiazoniumsalzen neutral-blaue Farbstoffe liefern. Ausserdem wurde gefunden, dass die Kupplungsgeschwindigkeit dieser Verbindungen in ähnlicher Grössenordnung liegt wie die von Phenol- oder Resorcylsäurederivaten. Sie können damit in Kombination mit diesen Kupplern vorteilhaft zu Schwarzeinstellungen herangezogen werden.

Die Synthese dieser Verbindungen erfolgt über das Naphthosulfon-3-sulfochlorid, das in Friedländer, „Fortschritte der Teerfarbenfabrikation“, Berlin (1923), Teil 13, Seite 1108, beschrieben ist. Dieses setzt sich mit Ammoniak oder Aminen zu 1-Hydroxynaphthalin-3,8-disulfonsäureamiden um. Da die 3-ständige Sulfonsäurechloridgruppe aber reaktionsfähiger ist als die Sulfongruppierung, können auch nacheinander Umsetzungen mit zwei verschiedenen Aminen durchgeführt werden. Zum Beispiel reagiert Naphthosulfon-3-sulfochlorid bei Raumtemperatur mit überschüssigem Anilin quantitativ zu Naphthosulfon-3-sulfonsäureanilid, und dieses reagiert wiederum bei Raumtemperatur mit Methylamin rasch und quantitativ zu 1-Hydroxynaphthalin-3-sulfonsäureanilid-8-sulfonsäuremethylamid.

Von der Art der Reste  $R_1$  und  $R_2$  ist die Löslichkeit in wässrigen oder organischen Lösungsmitteln stark abhängig. Einen gewissen Einfluss haben die Reste auch auf die Kupplungsgeschwindigkeit und den Farbton. So koppeln zum Beispiel

die 1-Hydroxynaphthalin-3,8-di(alkyl, aralkyl, alkenyl oder cycloalkyl)sulfonamide etwas schneller und sind rotstichiger als die 1-Hydroxynaphthalin-3-arylsulfonamido-8-alkylsulfonamide. Noch grünstichiger sind die 1-Hydroxynaphthalin-3,8-di(N-arylsulfonamide). Letztere sind weniger lichtbeständig und neigen etwas zur Lichtgilbung. Für Schwarzeinstellungen besonders geeignet sind 1-Hydroxynaphthalin-3-arylsulfonamido-8-alkylsulfonamide wie 1-Hydroxynaphthalin-3-p-tolylsulfonamido-8-n-butylsulfonamid.

Amine, die für die Umsetzung geeignet sind, sind neben Ammoniak Alkylamine, z.B. Methylamine, Ethylamin, n- oder Isopropylamin, Butylamin, 2-Ethylhexylamin oder Dezyllamin, Alkenylamine, z.B. Allylamin, Aralkylamine, z.B. Benzylamin, Phenethylamin, Phenylbutylamin, Cycloalkylamine, z.B. Cyclohexylamin, Cyclooctylamin, 4-t-Butylcyclohexylamin, sowie Anilinderivate, die durch Amin, Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiert sein können, z.B. Toluidin, Xylidin, Difluoranilin, Tribromanilin, 4-Morpholino-2,5-dimethoxyanilin oder Aminoacetophenon. Auch die aliphatischen Reste können ohne Nachteil substituiert sein. Als preiswerte technische Amine bieten sich z.B. Ethanolamin, Hydroxypropylamin, Diethylaminoethylamin, Morpholinopropylamin, Pyrrolidinoethylamin, 4-Amino(N-methylpyrrolidin), Piperidinobutylamin, Butoxypropylamin, Phenoxyethylamin oder Aminopropionsäure an.

Erfindungsgemässe Verbindungen sind beispielsweise der beigefügten Formelsammlung zu entnehmen.

Als Träger kann z.B. Papier oder Folie verwendet werden, wobei die Lichtpausschicht bevorzugt in einer Lackschicht aus Celluloseester, z.B. Celluloseacetobutyrat dispergiert wird.

Für Schwarzeinstellungen kommen zusätzlich einfache Phenolderivate, z.B. 2-Hydroxydiphenyl, 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 2-Hydroxyethoxyphenol, 2-Hydroxybenzoesäureamid, 3,6-Dimethylphenol als Mannichbase oder Resorcylsäure mit ihren Derivaten, z.B. 2,4-Dihydroxybenzoesäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäureamid, 2,4-Dihydroxybenzoesäureethanolamid oder 2,4-Dihydroxybenzoesäureethylester in Betracht.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne den Erfindungsbereich hierauf zu begrenzen.

#### Beispiel 1

In je 100 ml einer Lösung aus

70 g	Celluloseacetopropionat
680 ml	Aceton
120 ml	Methanol
120 ml	Methylglykol
8 g	Weinsäure
2,4 g	Borsäure
8 g	1-Hydroxynaphthalin-3-sulfonsäure-p-toluidid-3-sulfonsäure-N-methylamid (Formel 14)

werden in Form ihrer Doppelsalze mit Zinkchlorid

- a) 0,64 g p-Diethylaminobenzoldiazoniumchlorid  
 b) 0,80 g 3-Methyl-4-pyrrolidinobenzoldiazoniumchlorid  
 c) 0,88 g 2,5-Dibutoxy-4-morpholinobenzoldiazoniumchlorid  
 d) 0,80 g 2,5-Diethoxy-4-morpholinobenzoldiazoniumchlorid  
 e) 0,56 g 2,5-Diethoxy-4-p-tolylmercaptobenzoldiazoniumchlorid  
 f) 0,56 g 2,5-Diethoxy-4-carboxyethylmercaptobenzoldiazoniumchlorid  
 g) 0,52 g 2,5-Dimethoxy-4-p-tolylmercaptobenzoldiazoniumchlorid

gelöst. Die Lösungen werden auf Polyesterfolie mit einem Nassgewicht von ca. 100 g/m<sup>2</sup> aufgebracht und getrocknet. Die Diazomenge ist so bemessen, dass der Kontrast bei den verschiedenen Mustern etwa gleich hoch ist. Mit einem Macbeth Quantalog-Densitometer TD-205 mit Wratten-106-Filter wird die Dichte bei frischem (I) und bei 2, 4 und 7 (II, III, IV) d im forcierten Lagertest bei 60° C (Hot Box) gealtertem Material nach der der Belichtung unter einer Vorlage folgenden Entwicklung mit Ammoniak gemessen. Die in die folgenden Tabelle aufgenommenen Werte zeigen, dass der Dichteabfall bei den p-Mercaptobenzoldiazoniumsalzen sehr viel geringer ist als bei den p-Aminobenzoldiazoniumsalzen.

	Abnahme der optischen Dichte			
	optische Dichte (I)	(II)	(III)	(IV)
a)	1,54	16%	26%	38%
b)	1,55	44%	67%	79%
c)	1,54	19%	34%	46%
d)	1,56	21%	34%	52%
e)	1,56	4%	8%	9%
f)	1,50	5%	9%	11%
g)	1,56	5%	9%	10%

### Beispiel 2

In je 100 ml einer Lösung aus

- 70 g Celluloseacetopropionat  
 680 ml Aceton  
 120 ml Methanol  
 120 ml Methylglykol  
 8 g Weinsäure  
 2,4 g Borsäure  
 2,4 g Thioharnstoff  
 4 g 2,5-Diethoxy-4-p-tolylmercaptobenzoldiazoniumchlorid (als Doppelsalz mit Zinkchlorid)

werden jeweils 0,4 g folgender Kupplersubstanzen gelöst:

- a) 2-Hydroxy-3-naphthoesäuretoluidid (Naphthol AS-D)  
 b) 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-N-morpholinopropylamid (HCl-Salz)  
 c) 1-Hydroxynaphthalin-3-sulfonsäureethanolamid (entsprechend DE-B-Nr. 1068555)

- d) 1-Hydroxynaphthalin-3-sulfonsäure-8-sulfonsäureamid (entsprechend DE-B-Nr. 2000819)  
 e) 1-Hydroxynaphthalin-3-sulfonsäure-8-sulfonsäure-n-butylamid (entsprechend DE-B-Nr. 2000819)  
 f) 1-Hydroxynaphthalin-3,8-di(sulfonsäure-n-butylamid) (Formel 4)  
 g) 1-Hydroxynaphthalin-3-sulfonsäureanilid-8-sulfonsäurecyclohexylamid (Formel 8)  
 h) 1-Hydroxynaphthalin-3,8-di(sulfonsäureanilid) (Formel 5)  
 i) 1-Hydroxynaphthalin-3-sulfonsäureanilid-8-sulfonsäure-γ-methoxypropylamid (Formel 10)

Die Lösungen werden mit ca. 100 g Nassgewicht m<sup>2</sup> auf Polyesterfolie aufgebracht und getrocknet. Dann werden die Folien unter einem Stufenkeil belichtet und anschliessend mit Ammoniak entwickelt. Mit einem Hunterlab-Color-Differenz-Meter D 25/D 28 mit Halogenlampe wird die Farbsättigung im Durchlicht gemessen. Bei konstantem L (Farbtiefe) = 44,0 wird das Verhältnis von Blau (-b) und Rot (+a) rechnerisch ermittelt, das für ein reines Blau mit wenig Rotanteil möglichst hoch liegen soll. Im folgenden sind für die Versuche a) bis i) die Beschreibung des Farbtons und anschliessend der -b/+a-Wert angegeben.

- a) violett (1,78)  
 b) violett (1,64)  
 c) weinrot (0,61)  
 d) violett (1,81)  
 e) violett (2,05)  
 f) blau mit leichtem Rotstich (3,02)  
 g) kobaltblau (3,49)  
 h) Berliner blau (4,58)  
 i) kobaltblau (3,23)

Die erfindungsgemässen Verbindungen ergeben wunschgemässe neutrale Blautöne. Beachtenswert ist, dass der Ersatz von einer Sulfonsäureamid- durch eine Sulfonsäureanilidgruppierung den Rotanteil im Farbstoff noch weiter reduziert.

### Beispiel 3

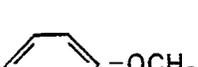
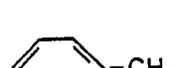
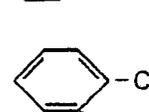
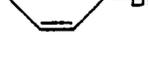
Es wird eine Stammlösung aus

- 80 ml Wasser  
 700 ml Isopropanol  
 60 ml Ameisensäure  
 6 g 2-Mercaptobenzthiazol  
 6 g 2,4-Dihydroxybenzoesäureethanolamid  
 16 g 2,2'-Dihydroxydiphenyl  
 12 g Sulfosalicylsäure  
 8 g Weinsäure  
 2 g Borsäure  
 28 g 2,5-Diethoxy-4-p-tolylmercaptobenzoldiazoniumchlorid als Zinkchloriddoppelsalz

bereitet, und zu je 85 ml dieser Lösung werden 0,25 g der folgenden Kuppler zugesetzt und gelöst:

- a) 1-Hydroxynaphthalin-4-methyl-8-



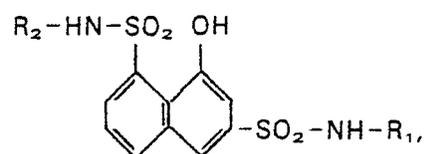
Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Fp. (°C)
4	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	157
5			212
6		CH <sub>3</sub>	172
7		n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	158
8			201
9		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	173
10		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	175
11		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - 	nicht kristallin
12		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N  O · HCl	155
13		CH <sub>3</sub>	174
14		CH <sub>3</sub>	192
15		CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	148
16		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O- 	nicht kristallin
17		n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	168

### Patentansprüche

1. Zweikomponenten-Diazotypiematerial, bestehend aus einem Schichtträger und einer darauf aufgetragenen lichtempfindlichen Schicht, die als lichtempfindliche Komponente mindestens ein Benzoldiazoniumsalz und mindestens einen Kuppler enthält, gekennzeichnet durch die Kombination von mindestens einem 2,5-Dialkoxy-4-

mercaptobenzoldiazoniumsalz und mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel

60



65

worin  $R_1$  und  $R_2$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl bedeuten, die weiter substituiert sein können.

2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Benzoldiazoniumsalz ein 2,5-Dialkoxy-4-arylmercaptobenzoldiazoniumsalz enthält.

3. Material nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als Benzoldiazoniumsalz 2,5-Diethoxy-4-p-tolylmercaptobenzoldiazoniumsalz enthält.

4. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1$  und  $R_2$  Alkyl oder Alkenyl, Aryl, Aralkyl oder Cycloalkyl mit jeweils bis zu 10 Kohlenstoffatomen darstellen.

5. Material nach Ansprüchen 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1$  und  $R_2$  durch Alkyl oder Alkoxy mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen, durch Carboxyl, durch Acyl mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen, durch Phenoxy, durch Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, durch Hydroxyl oder durch gegebenenfalls alkylsubstituiertes Amin substituiert sind.

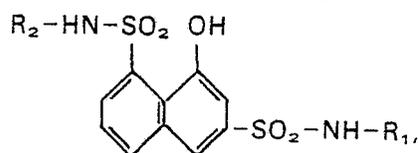
6. Material nach Ansprüchen 1, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1$  ein gegebenenfalls substituiertes Aryl und  $R_2$  ein gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aralkyl oder Cycloalkyl darstellen.

7. Material nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1$  einen Phenylrest und  $R_2$  einen Butylrest darstellen.

8. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein Phenolderivat, Resorcyssäure und/oder Resorcyssäurederivate in der lichtempfindlichen Schicht vorhanden sind.

### Claims.

1. A two-component diazotype material, composed of a support and of a light-sensitive layer applied to the support, the layer containing at least one benzene diazonium salt as the light-sensitive component and at least one coupler, characterized in that it comprises the combination of at least one 2,5-dialkoxy-4-mercaptobenzene diazonium salt and at least one compound of the general formula



in which  $R_1$  and  $R_2$  are identical or different and denote hydrogen or alkyl, alkenyl, aralkyl, aryl or cycloalkyl groups, which can be further substituted.

2. A material as claimed in claim 1 which contains a 2,5-dialkoxy-4-arylmercaptobenzene diazonium salt as the benzene diazonium salt.

3. A material as claimed in claims 1 and 2 which contains a 2,5-diethoxy-4-p-tolylmercaptobenzene diazonium salt as the benzene diazonium salt.

4. A material as claimed in claim 1, wherein  $R_1$  and  $R_2$  are alkyl or alkenyl, aryl, aralkyl or cycloalkyl groups, each having up to 10 carbon atoms.

5. A material as claimed in claims 1 and 4, wherein  $R_1$  and  $R_2$  are substituted by alkyl or alkoxy, each having up to 4 carbon atoms, by carboxyl, by acyl having up to 3 carbon atoms, by phenoxy, by halogen, in particular chlorine or bromine, by hydroxyl or by optionally alkyl-substituted amine.

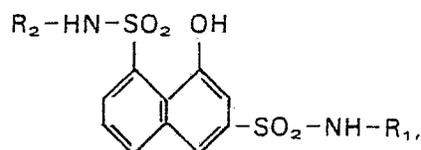
6. A material as claimed in claims 1, 4 and 5, wherein  $R_1$  is optionally substituted aryl and  $R_2$  optionally substituted alkyl, alkenyl, aralkyl or cycloalkyl.

7. A material as claimed in claim 6, wherein  $R_1$  is a phenyl group and  $R_2$  is a butyl group.

8. A material as claimed in claim 1, wherein at least one phenol derivative, resorcylic acid and/or resorcylic acid derivatives are additionally present in the light-sensitive layer.

### Revendications

1. Matériel diazotypique à deux composants, comprenant un support de couche sur lequel est appliquée une couche photosensible, cette dernière contenant comme composants photosensibles au moins un sel de benzènediazonium et au moins un copulant, caractérisé par la combinaison d'au moins un sel de 2,5-dialcoxy-4-mercaptobenzènediazonium et d'au moins un composé de formule générale



dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène, l'alkyle, l'alcényle, l'aralkyle, l'aryle ou le cycloalkyle, qui peuvent être substitués à leur tour.

2. Matériel selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient comme sel de benzènediazonium un sel de 2,5-dialcoxy-4-arylmercaptobenzènediazonium.

3. Matériel selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il contient comme sel de benzènediazonium, le sel de 2,5-diéthoxy-4-p-tolylmercaptobenzènediazonium.

4. Matériel selon la revendication 1, caractérisé en ce que  $R_1$  ou  $R_2$  sont des groupes alkyle ou alcényle, aryle, aralkyle ou cycloalkyle ayant chacun jusqu'à 10 atomes de carbone.

5. Matériel selon les revendications 1 et 4, caractérisé en ce que  $R_1$  et  $R_2$  portent comme substituants de l'alkyle ou de l'alcoyle, ayant chacun jusqu'à 4 atomes de carbone, du carboxyle, de l'acyle ayant jusqu'à 3 atomes de carbone, du phénoxy, de l'halogène, en particulier le chlore ou le brome, de l'hydroxyle ou de l'amine éventuellement substituée par de l'alkyle.

6. Matériel selon les revendications 1, 4 et 5 caractérisé en ce que  $R_1$  représente un groupe

aryle éventuellement substitué et  $R_2$  un groupe alkyle, alcényle, aralkyle ou cycloalkyle éventuellement substitué.

7. Matériel selon la revendication 6, caractérisé en ce que  $R_1$  représente un reste de phényle et  $R_2$  un reste de butyle.

8. Matériel selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche photosensible contient en outre au moins un dérivé du phénol, de l'acide résorcylique et/ou des dérivés de l'acide résorcylique.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

8