



(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 217 329 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

3(51) G 03 C 1/54

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C / 255 774 3

(22) 19.10.83

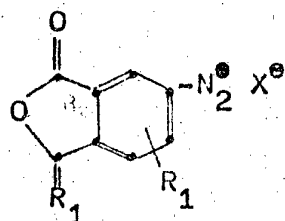
(44) 09.01.85

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, 4440 Wolfen 1, DD

(72) Marx, Jörg, Dr. Dipl.-Chem.; Walter, Reinhard, Dipl.-Chem.; Epperlein, Joachim, Dr. Dipl.-Chem., DD

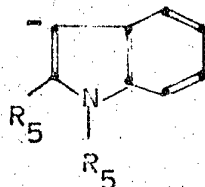
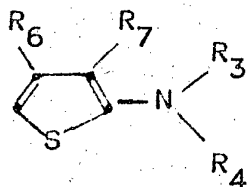
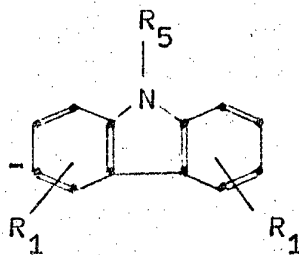
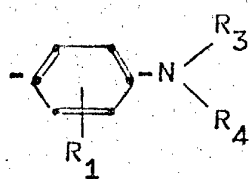
(54) Ein- oder Zweikomponentendiazotypiematerial

(57) Die Aufgabe, ein Diazotypiematerial zu schaffen, das Diazoniumsalze enthält, die Licht der Wellenlänge von 450 bis 700 nm absorbieren und deren photolytische Zerfallsprodukte kaum einen Schleier hervorrufen, wird gelöst, indem das Ein- oder Zweikomponentendiazotypiematerial Diazoniumsalze der allgemeinen Formel in der



R₁ Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy, fluoriertes Alkoxy, Trifluormethyl, Halogen, Cyano;

R₂



R₃, R₄ Alkyl, Hydroxyalkyl, Cycloalkyl, Aryl, gemeinsam die zur Vervollständigung eines fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ringes, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff enthalten kann, notwendigen Alkylgruppen;

R₅ Alkyl, Aryl;

R₆, R₇ Wasserstoff, Aryl;

X Anion

bedeuten, enthält. Formel und R₂

DC. Walter
Dr. Marx
Dr. Epperlein

Int.Cl.³: G 03 C 1/54

Ein- oder Zweikomponentendiazotypiematerial

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Diazotypiematerial, das als Ein- oder Zweikomponentenmaterial eingesetzt werden kann.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekanntlich werden für die Herstellung von Diazotypiematerialien lichtempfindliche Benzendiazoniumverbindungen verwendet, die in 4-Stellung zur Diazoniumgruppe meist eine substituierte Aminogruppe enthalten (Übersicht bei J. Munder 4. Internationaler Kongreß für Reprographie und Information, Hannover 1975, Papers I S. 120 ff). Die Aryldiazoniumsalze werden durch UV-Kopierlicht dediazoniert; die unbelichteten Salze sind befähigt, mit geeigneten Kupplern im Entwicklungsschritt zu Azofarbstoffen zu reagieren und auf diese Weise ein Positivbild zu erzeugen. Der Nachteil der Diazomaterialien besteht gegenüber Silberhalogenid-Systemen vor allem in der geringen Empfindlichkeit ($E \geq 10^{-1} \text{ J. cm}^{-2}$) und der fehlenden Colortüchtigkeit, da alle einfach substituierten Aryldiazonium-Salze im UV-Gebiet absorbieren und somit weitestgehend stabil gegenüber sichtbarem Licht sind.

Für die Entwicklung von Farbdiazomaterialien wurden in den letzten Jahren weltweit große Anstrengungen unternommen, Möglichkeiten zur Zersetzung der Aryldiazoniumsalze mit sichtbarem Licht zu finden. Die bisherigen Ergebnisse zur Ausdehnung des Empfindlichkeitsbereiches der ArN_2^+ -Photolyse in den sichtbaren Spektralbereich zeigen 2 unterschiedliche Prinzipien zur Erreichung dieses Zieles:

- a) Einsatz von farbigen Diazoniumsalzen (intramolekulare Sensibilisierung)
- b) Zusatz von Sensibilisatorfarbstoffen (intermolekulare Sensibilisierung).

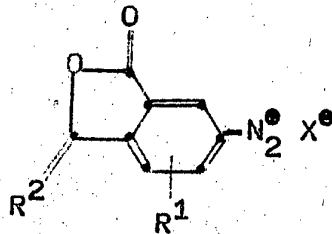
Eine Zusammenfassung der bisherigen Entwicklung findet sich bei H Böttcher, J. Marx, H Pietsch Journ. f. Signal AM 10 (1982), S. 257 ff. Speziell auf dem Gebiet der intramolekularen Sensibilisierung sind in jüngster Zeit zahlreiche Aktivitäten zu verzeichnen. So wurden die Absorptionsmaxima der Diazoniumkomponenten durch gezielte Mehrfachsubstitution bis 480 nm (DE-OS 2 202 251), durch Anellierung bis 520 nm (T. Tsunoda, T. Yamaoka, Nippon Shashin Gakkai Kaishi, 29 (1966) S. 27. ff) bathochrom verschoben. In US-PS 2 660 526 werden Reflexverfahren monodiazotierter 4,4'-Diamine des Biphenyls und Stilbens beschrieben, die noch langwelliger absorbieren. Hauptsächlich zur Verbesserung der thermischen Stabilität wurden Stilbendiazoniumsalze in \mathcal{L} -Stellung der Vinylgruppe substituiert, vorzugsweise mit der Cyanogruppe (DD-PS 148 910). Durch Einsatz heterocyclischer Ringe anstelle des am β -Kohlenstoff der Vinylgruppe befindlichen substituierten Benzenringes konnten die Absorptionsmaxima im Bereich von 480 bis 620 nm variiert werden. Beschrieben werden Coumarine (DD-PS 154 402), Thiophenylverbindungen (DD-PS 157 939), Fluorenylverbindungen (DD-PS 157 940) und mit Indol substituierte Derivate (WP G 03 C/242 654). Die photolytischen Zerfallsprodukte dieser \mathcal{L} -Phenylzimtsäurederivate sind jedoch meist gelblich gefärbt, so daß ein störender Schleier bleibt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, mit geringem Aufwand Informationen aufzuzeichnen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

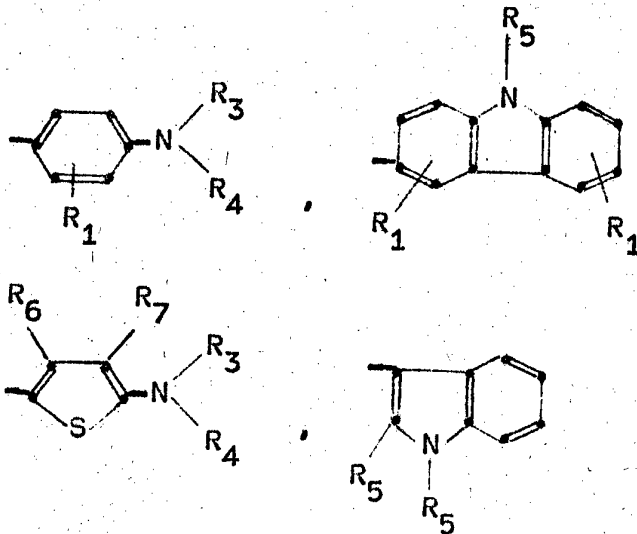
Die bekannten Diazotypiematerialien nutzen den Spektralbereich des sichtbaren Lichtes nicht voll aus bzw. neigen zur Schleierbildung. Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein Diazotypiematerial zu schaffen, das Diazoniumsalze enthält, die Licht der Wellenlänge von 450 bis 700 nm absorbieren und deren photolytische Zerfallsprodukte keinen Schleier hervorrufen. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem das Ein- oder Zweikomponentendiazotypiematerial Diazoniumsalze der allgemeinen Formel



in der R_1

Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, fluoriertes Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Trifluormethyl, Halogen, Cyano;

R_2



R_3, R_4 gleich oder verschieden, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 1 bis 10

Kohlenstoffatomen,

gemeinsam die zur Vervollständigung eines fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ringes, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom wie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten kann, notwendigen Alkylgruppen;

R_5 Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen;

R_6, R_7 gleich oder verschieden, Wasserstoff, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen;

X Anion

bedeuten, enthält.

Als Anion können alle in der Diazotypie üblichen, wie z.B. Tetrafluoroborat-, Tetrachlorozinkat-, Hydrogensulfat-, Tosylat-anion verwendet werden.

Das Diazotypiematerial kann als Ein- als auch als Zweikomponentensystem eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Diazoniumsalze absorbieren Licht der Wellenlängen zwischen 450 und 700 nm, in den Maxima ihrer Extinktion zwischen 520 und 650 nm. Die Absorptionsmaxima der photolytischen Zerfallsprodukte dieser Verbindungen liegen im ultravioletten Bereich.

Die Herstellung der Diazoniumsalze erfolgt in bekannter Weise durch Kondensation von benzenischen oder heterocyclischen Aldehyden mit 6-Nitrophthaliden in Gegenwart von basischen Katalysatoren wie z.B. Piperidin. Die anschließende Reduktion der erhaltenen Nitroverbindung führt zum Amin, welches diazotiert wird.

Die Diazoniumsalze werden in üblicher Weise mit einem polymeren Bindemittel und gegebenenfalls Kupplern und Stabilisatoren auf einem Träger vergossen. Als polymere Bindemittel können Celluloseacetat, Polyvinylacetat und andere Derivate verwendet werden. Geeignete Kuppler sind Naphthole, Resorcin, Phloroglycin, 2-Hydroxy-3-naphthoesäurederivate, CH-acide Verbindungen.

Trägermaterialien können Polymerfolien aus z.B. Polyethylenterephthalat, Acetylcellulose, Papier oder Glas sein. Als sonstige Zusätze können Weichmacher (z.B. Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Triäthylphosphat), Ausbleichinhibitoren (z.B.

Hydrochinondialkylether, sterisch gehinderte Phenole, aromatische Amine), Antischleiermittel (z.B. Stilbenderivate) oder Stabilisatorsäuren (z.B. p-Toluensulfonsäure, Weinsäure, Zitronensäure) eingebracht werden. Üblicherweise werden Methanol, Methylenechlorid, Aceton und Dichlorethan als Lösungsmittel verwendet.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Darstellung von 6-Nitrophthalid

Zu 20 g, in der 10-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelösten Phthalid, werden unter Kühlung etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrat in 80 ml Schwefelsäure langsam zugeführt. Man läßt die Lösung einige Stunden stehen und fällt dann in Wasser aus und kristallisiert in Ethanol um. Man erhält lange farblose Nadeln, $F_p = 141^{\circ}C$.

Beispiel 2

Darstellung von 3-(4-Dimethylaminobenzyliden)-6-nitrophthalid

In einem Kolben werden 27,7 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd mit 30 g 6-Nitrophthalid und 40 ml Pyridin vermengt und aufgeschmolzen, bis das Pyridin am Rückfluß siedet. Man tropft 4 ml Piperidin zu und läßt eine Stunde am Rückfluß sieden. Während des anschließenden Abkühlens scheiden sich rot-schwarze Kristalle ab. Man verrührt mit 500 ml Ethanol und saugt nach einer Stunde ab. $F_p = 291 - 293^{\circ}C$

Beispiel 3

Darstellung von 3-(N-Ethylcarbazolyden-3)-6-nitrophthalid

Entsprechend Beispiel 2 werden 10 g N-Ethylcarbazolaldehyd-3 mit 8,02 g 6-Nitrophthalid umgesetzt. Man erhält dunkelrote Nadeln, $F_p = 325 - 327^{\circ}C$

Beispiel 4

Darstellung von 3-(4-Dimethylaminobenzyliden)-phthalid-6-diazoniumtetrafluoroborat.

Aus dem entsprechend Beispiel 2 hergestellten 3(4-Dimethylami-

nobenzyliden)-6-nitrophthalid wird durch Reduktion mittels Zink/Salzsäure das 6-Aminophthalid hergestellt, in 2 %iger wäßriger Salzsäure suspendiert, gerührt und bei 0 bis 5 °C mit 0,69 g NaNO₂ in 10 ml Wasser diazotiert. Nach 30 minütiger Nachrührzeit wird in die Reaktionslösung 1,1 g Na BF₄ in 10 ml Wasser in der Kälte zugetropft und das Diazoniumtetrafluoroborat abgesaugt.

Das Absorptionsmaximum in Ethanol liegt bei 608 nm.

Beispiel 5

Darstellung von 3-(4-Diethylaminobenzyliden)-phthalid-6-diazoniumtetrafluoroborat

Das durch Reduktion in Zink/Salzsäure aus der analog Beispiel 2 hergestellten Nitroverbindung erhaltene 3-(4-Diethylaminobenzyliden)-6-aminophthalid wird in 2 %iger wäßriger Salzsäure suspendiert (3,08 g in 100 ml), gerührt und bei 0 bis 5 °C mit 0,69 g NaNO₂ in 10 ml Wasser diazotiert.

Nach 30 minütiger Nachrührzeit wird in die Reaktionslösung 1,1 g Na BF₄ in 10 ml Wasser in der Kälte zugetropft. Das Diazoniumtetrafluoroborat wird abgesaugt.

Das Absorptionsmaximum in Ethanol liegt bei 615 nm.

Beispiel 6

Einkomponentendiazotypiematerial

In 100 ml einer 7,5 %igen Celluloseacetalbutyrallösung in Methanol/Methylenchlorid, die auf 1 bis 1,5 m² Polyethylenterephthalatunterlage vergossen wird und einen transparenten Film ergibt, wird ein Diazosystem folgender Zusammensetzung eingebracht:

1,8 g 3-(2,5 Dibutoxy-4-diethylaminobenzyliden)-phthalid-6-diazoniumtetrachlorozinkat

0,2 g Zitronensäure

Nach bildmäßiger Belichtung erfolgt die Entwicklung durch Baden in einer wäßrigen Lösung von Phloroglycin. Der pH-Wert der Entwicklerlösung wird durch Zugabe von Natriumcarbonat mit 10 Masseprozenten Ammoniumchlorid zwischen 9 und 11 gehalten. Man erhält ein braunes Bild auf farblosem Untergrund.

Beispiel 7

Zweikomponentendiazotypiematerial

In 100 ml einer 7,5 %igen Celluloseacetatlösung in Methylenchlorid/Methanol, die auf 1 bis 1,5 m² Polyethylenterephthalatunterlage vergossen wird und einen transparenten Film ergibt, werden Diazosysteme entsprechend Tabelle 1 eingebracht.

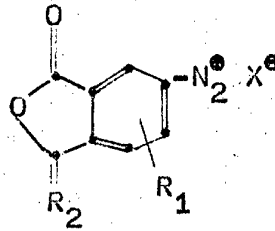
Nach bildmäßiger Belichtung hinter einem Steilkantenfilter mit einer bathochromen Absorptionsflanke von 450 nm und Entwicklung in feuchter Ammoniakatmosphäre erhält man positive Abbildungen der Vorlage. Die Ergebnisse sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Nr. Diazoniumsalz	λ_{\max}/nm	Kuppler	Zusatz	Bildfarbe
1 3-(4-Dimethylaminobenzyliden)-phthalid-6-diazoniumtetrafluoroborat (1,4 g)	608	β -Naphthol (2,5 g)	Zitronensäure 0,5 g	rot auf farblos
2 3-(4-Diethylaminobenzyliden)-phthalid-6-diazoniumtetrafluoroborat (1,45 g)	615	2,3-Dihydroxynaphthalen (3,0 g)	Weinsäure (0,5 g)	violett auf farblos
3 3-(2,5-Dimethoxy-4-diethylaminobenzyliden)-phthalid-6-diazoniumtetrachlorozinkat (1,6 g)	652	Resorcin (2,2 g)	Zitronensäure (0,5 g)	gelbbraun auf farblos
4 3-(N-Ethylcarbazolylden-3)-phthalid-6-diazoniumtetrafluoroborat (1,8 g)	540	Phloroglycin (2,5 g)	Zitronensäure (0,5 g)	braun auf farblos
5 3-(N-Methylindolylden-2)-phthalid-6-diazoniumtetrafluoroborat (1,5 g)	555	2-Hydroxy-3-naphthoesäure re2'-anisidid (3,0 g)	Zitronensäure (0,5 g)	violett auf farblos

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

1. Ein- oder Zweikomponentendiazotypiematerial, g e k e n n -
z e i c h n e t d a d u r c h , daß es Diazoniumsalze der
allgemeinen Formel

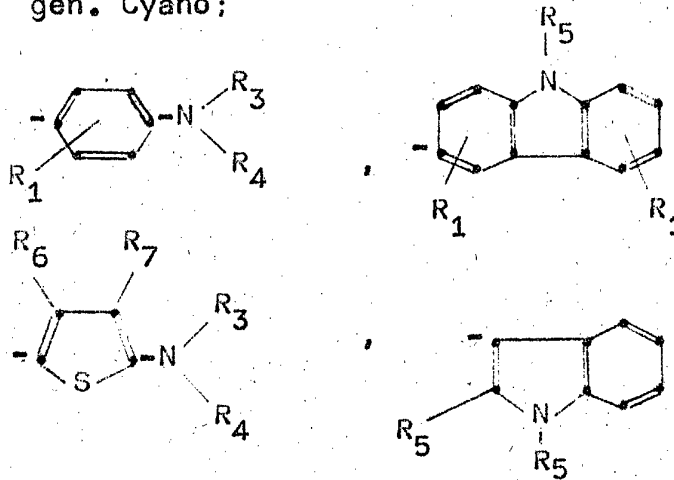


in der

R₁

Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
Hydroxyalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy
mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, fluoriertes Alkoxy
mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Trifluormethyl, Halo-
gen. Cyano;

R₂



R₃, R₄

gleich oder verschieden, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlen-
stoffatomen, Hydroxyalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoff-
atomen, Cycloalkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen,
Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, gemeinsam die
zur Vervollständigung eines fünf- oder sechsglied-
rigen heterocyclischen Ringes, der gegebenenfalls
ein weiteres Heteroatom wie Sauerstoff, Schwefel
oder Stickstoff enthalten kann, notwendigen Alkyl-
gruppen;

R_5 Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit
7 bis 10 Kohlenstoffatomen;

R_6, R_7 gleich oder verschieden, Wasserstoff, Aryl mit
6 bis 10 Kohlenstoffatomen;

X Anion

bedeuten, enthält.