



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 263 143 A1

4(51) G 03 C 1/54

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

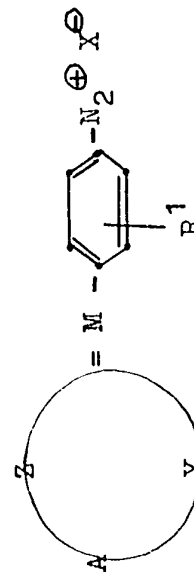
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C / 305 043 7 (22) 17.07.87 (44) 21.12.88

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, Puschkinplatz, Wolfen 1, 4440, DD  
 (72) Fanghänel, Egon, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Kühnemund, Karl-Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Richter, Andreas M., Dr. Dipl.-Chem.; Tschötsch, Christoph K. J., Dr. Dipl.-Chem.; Marx, Jörg, Dr. Dipl.-Chem.; Walkow, Fred, Dr. Dipl.-Chem.; Baumann, Harald, Dr. Dipl.-Chem.; Prell, Viktoria, Dipl.-Chem.; Walczak, Bärbel, Dipl.-Chem., DD

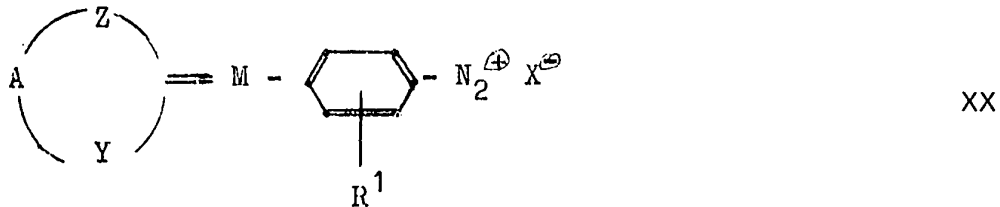
(54) Diazotypiematerial

(55) Diazotypiematerial, neuartige Diazoniumsalze, hohe Kupplungsaktivität, thermische Stabilität, geringe Schleierneigung  
 (57) Die Erfindung betrifft ein Diazotypiematerial mit neuartigen lichtempfindlichen Verbindungen zur Aufzeichnung von Informationen. Erfindungsgemäß enthält das Material ein oder mehrere Diazoniumsalze der allgemeinen Formel XX. Es bedeuten  $R^1$  H, Alkyl mit 1–10 C-Atomen, Alkoxy mit 1–8 C-Atomen, Halogen, A, Z, Y gleich oder verschiedene Atome bzw. Atomgruppen zur Bildung eines gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ringsystems, gegebenenfalls mit ankondensiertem aromatischem System, und diese Atome C, O, N, S, Se sind, wobei C mit H und Alkyl, N mit Alkyl substituiert sein kann, eine Doppelbindung  
 $M = N, C-CN, N=N-C-R^2, N-N=N$   
 $R^2$  Alkyl mit 1–4 C-Atomen  
 $X^{2-}$  Anion  
 Das Diazotypiematerial zeichnet sich durch hohe Kupplungsaktivität, thermische Stabilität und geringe Schleierneigung aus. Formel XX



**Patentanspruch:**

Diazotypiematerial, das im Bereich von 400 bis 600 nm lichtempfindlich ist, bestehend aus Schichtträger, Bindemittel, Diazoniumsalzen, Kupplern, Stabilisatoren und weiteren photographischen Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere Diazoniumsalze der allgemeinen Formel XX



worin

- $R^1$  Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenen
- A, Z, Y gleich oder verschiedenen Atome bzw. Atomgruppen zur Bildung eines gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ringsystems, gegebenenfalls mit ankondensiertem aromatischem System und diese Atome Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Selen sind, wobei der Kohlenstoff mit Wasserstoff und Alkylgruppen der Stickstoff mit Alkylgruppen substituiert sein kann, eine Doppelbindung
- M Stickstoff, C-CN, N=N-C-R<sup>2</sup>,  
N=N=N
- R<sup>2</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
- X<sup>⊖</sup> ein Anion
- bedeuten, enthält.

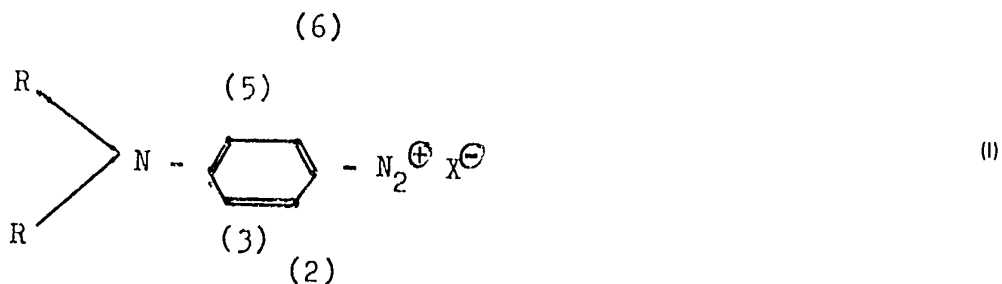
**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Diazotypiematerial mit neuartigen lichtempfindlichen Verbindungen zur Aufzeichnung von Informationen.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

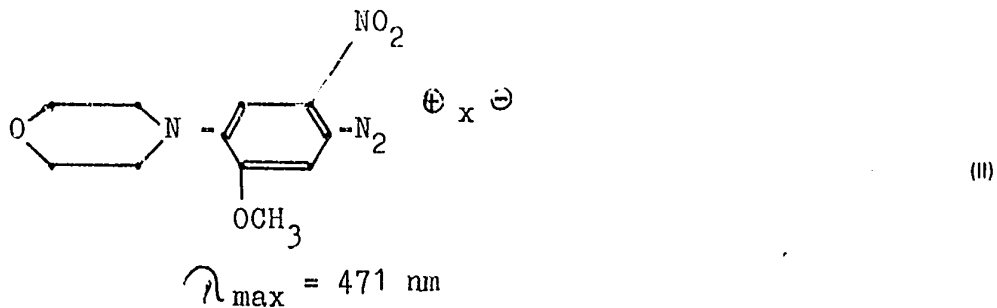
Diazotypiermaterialien bestehen aus lichtempfindlichen Diazoniumkomponenten, die unterstrahlt in der Lage sind, mit Kupplern, die sich entweder im Schichtsystem oder im Entwicklungsbad befinden, unter dem Einfluß von Basen zu farbigen Azoverbindungen zu reagieren. An den ausbelichteten Stellen ist keine Kupplung mehr möglich. Übersichten bieten beispielsweise J. Munder in G. Haase (Ed), Wissenschaftliche Grundlagen der Reprographie, Hannover 1975, S. 120; M. S. Dinaburg, Photosensitive Diazo Compounds, Focal Press, London, New York, 1954; R. A. Mchitarov, Usp. nauch. fotogr. 21,5 (1978), und O. J. Cope; J. Appl. Photogr. Eng. 8, 190 (1982).

Die wesentlichsten charakteristischen Parameter von Diazotypiematerialien sind Photo-Empfindlichkeit, thermische Stabilität, Kupplungsgeschwindigkeit, maximale und minimale Dichte, Gradation, Spektralverhalten und Stabilität der Bildfarbstoffe. Die Photoempfindlichkeit wird im wesentlichen von der Art und Konzentration der eingesetzten Diazoniumsalze bestimmt. Der Nachteil der Diazomaterialien gegenüber Silberhalogenid-Systemen besteht vor allem in der geringen Empfindlichkeit ( $E \leq 10^{-1} \text{Kcm}^{-2}$ ) und der fehlenden Colorfüchtigkeit, da alle einfach substituierten Aryldiazonium-Salze im UV-Gebiet absorbieren und somit weitestgehend stabil gegenüber sichtbarem Licht sind. Eine erste Empfindlichkeitsverbesserung, verbunden mit einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima, erreicht man durch Einführung von Substituenten, die freie, nicht bindende Elektronenpaare tragen, welche in mesomeriefähiger Stellung mit den nichtbindenden Elektronenpaaren der Diazogruppe in Konjugation treten können. Dies wird am einfachsten durch die Einführung von substituierten Aminogruppen in 4-Stellung zur Diazogruppe erreicht (DE-PS 884 733). siehe Formel I



Durch gezielte Einführung zusätzlicher Substituenten gelingt eine weitere Verbesserung verschiedener Parameter. Eine 3-Methoxygruppe verbessert die Kupplungsgeschwindigkeit (DE-AS 1 092 767), eine 3-Trifluormethylgruppe außerdem auch die thermische Stabilität (DE-OS 1 244 575).

Solche zweifach substituierten 4-NR<sub>2</sub>-Diazoniumsalze sind bis in den Bereich von 430 nm hinsichtlich ihrer Absorptionsmaxima bathochrom verschoben. Möchte man eine volle Blaulichtempfindlichkeit der Diazomaterialien erzielen, also Licht des Wellenlängenbereiches von 440 bis 480 nm absorbieren, benötigt man orange-farbene Diazoniumkomponenten. Unter den 4-NR<sub>2</sub>-substituierten Diazoniumsalzen stellt die Struktur II ein Maximum dar, beschrieben in der DE-OS 2 202 251.

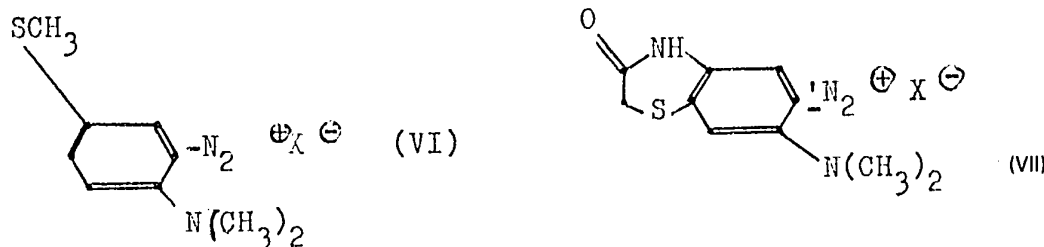
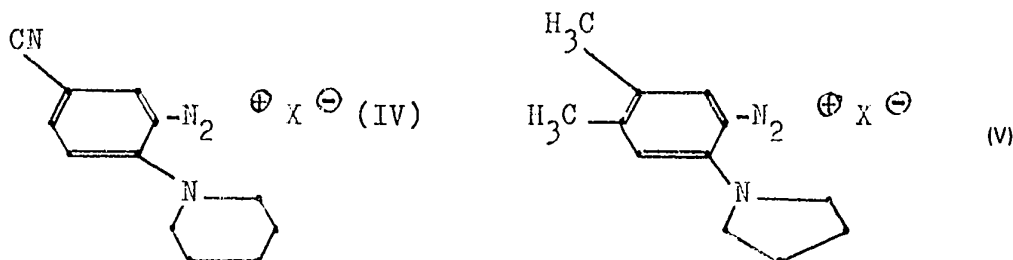


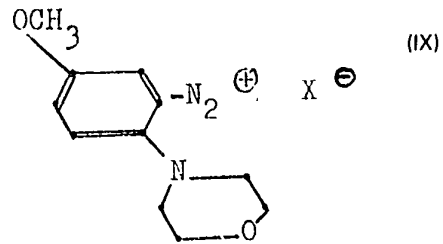
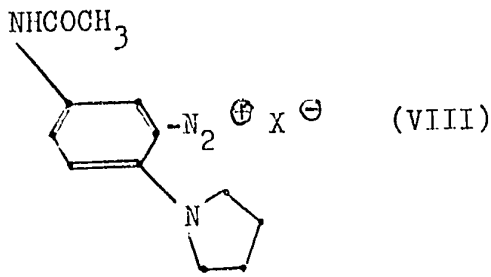
Bis in den Bereich der Grünlichtempfindlichkeit gelangt man mit dieser Gruppe von Diazoniumsalzen nicht.

Die Einführung von substituierten Aminogruppen in 2-Stellung zur Diazogruppe kann eine weitere bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima der Diazoniumsalze bewirken. Schon die Absorptionsmaxima der im Journal prakt. Chemie 225, 725 (1973) beschriebenen Verbindungen III liegen im Bereich von 436 bis 441 nm.

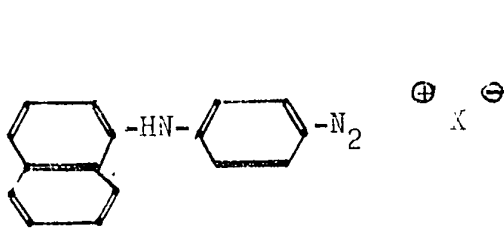


Durch die zusätzliche Einführung weiterer Substituenten wird der oben genannte schmale Bereich erweitert, von 428 nm (DD-WP 159 730, Formel IV), 440 bis 450 nm (EP 0 161 660, Formel V, VI) über 470 nm (US-P 2976 145, Formel VII) bis 475 nm (DD-WP 224 419, Formel VIII und DE-PS 1 204 069, Formel IX).

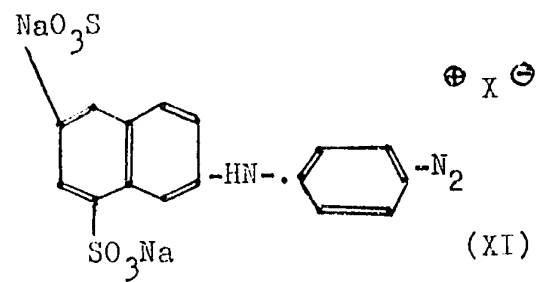




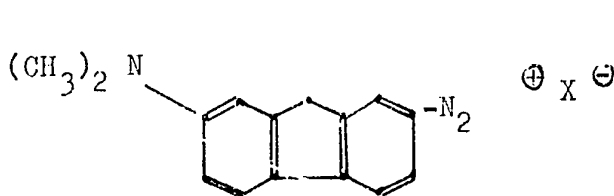
Auch mit diesem Typ an Diazoniumverbindung kann damit bisher keine geeignete Grünlichtempfindlichkeit erreicht werden. Außerdem besitzen diese Diazoniumsalze den wesentlichen Nachteil, thermisch relativ instabil zu sein. Mittels Diazoniumsalzen von kondensierten und verbrückten Aromaten kann der bisher beschriebene Spektralbereich weiter bathochrom verschoben werden. Beschrieben sind z. B. Naphthalenderivate (EP 0 161 660, Formel X, XI), Fluorenderivate (DE-AS 1 269 480 und Zhurnal organ. Khim. 15, 820 [1979], Formel XII) und substituierte Pyrene und Diphenyle (Chiba Daigaku Kogakubu 19, 129 [1968], Formel XIII, IV).



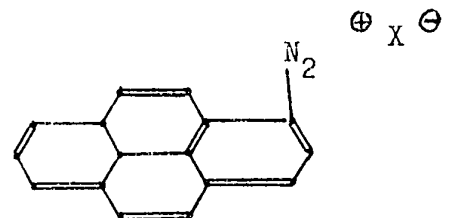
$\lambda_{\max} = 435 \text{ nm}$



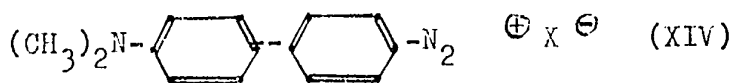
$\lambda_{\max} = 465 \text{ nm}$



$\lambda_{\max} = 515 \text{ nm}$

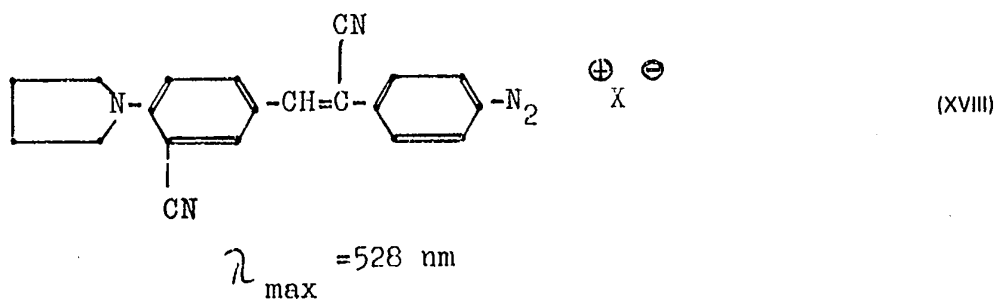
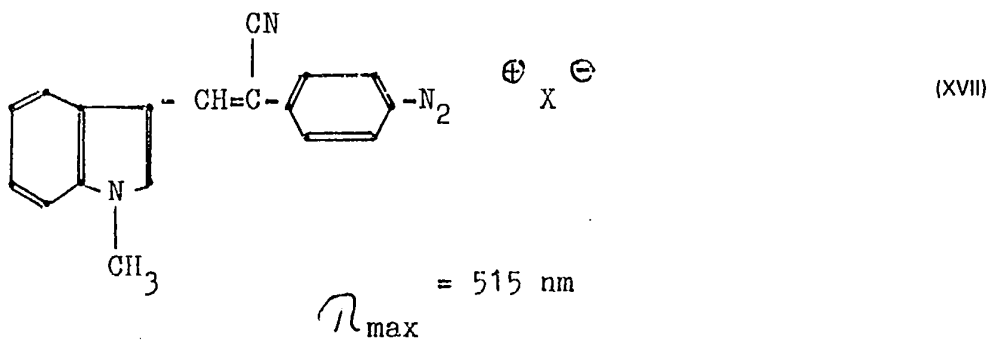
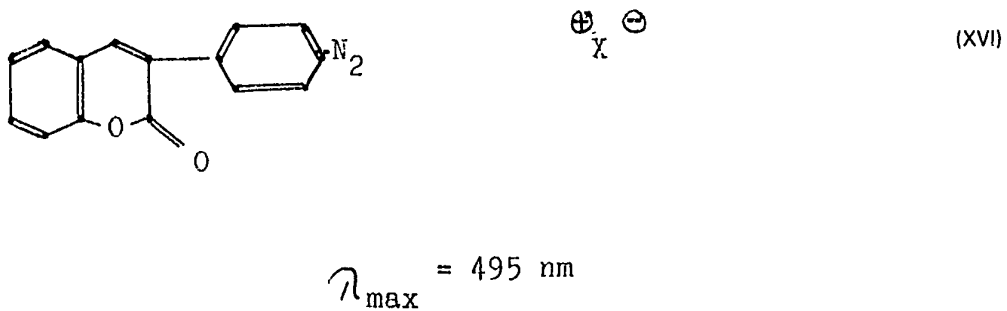
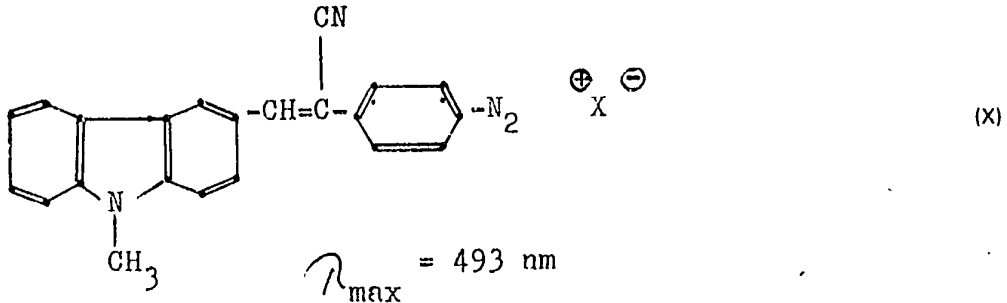


$\lambda_{\max} = 460 \text{ nm}$

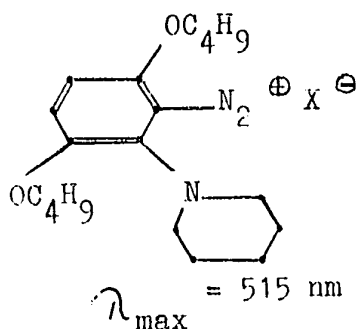


$\lambda_{\max} = 512 \text{ nm}$

Hier werden zwar grünlichtempfindliche Derivate beschrieben, besonders nachteilig sind hier die schlechte Löslichkeit und die gelb gefärbten Zerfallsprodukte. Eine volle Grünlichtempfindlichkeit konnte man bisher nur durch eine vinyloge Erweiterung des chromophoren Systems der Diazoniumsalze erreichen. Beispiel sind in den DD-WP 157940 (Formel XV) DD-WP 154402 (Formel XVI), D-WP 206002 (Formel XVII) und DD-WP 148910 bzw. J.P. 5835531 (Formel XVIII) beschrieben.



Bei z. T. sehr guten spektralen Eigenschaften weisen diese Diazoniumsalze eine nur sehr geringe Photoempfindlichkeit auf. Die Quantenausbeuten des photolytischen Zerfalls liegen erheblich unter  $\phi = 10^{-1}$ . Eine gute Grünlichtempfindlichkeit, verbunden mit Photolysequantenausbeute  $> 0,1$  wird durch den Einsatz von Diazoniumsalzen der allgemeinen Formel XIX erreicht.



(XIX)

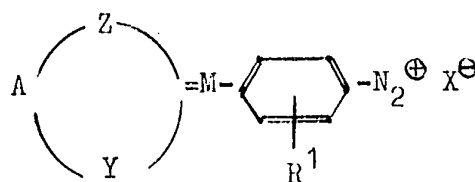
Aber auch Komponenten dieser Struktur bieten nicht die Möglichkeit, den Absorptionsbereich bathochromer als 530 zusätzlich abzudecken.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, in einfacher Weise mit sichtbarem Licht im Bereich von 400 bis 600 nm Kopien von Vorlagen herzustellen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die bekannten Diazotypiematerialien, die aus Diazoniumsalz, Kupplern, Stabilisatorsäuren und sonstigen Zusätzen im Bindemittel aufgebaut sind, genügen nicht den Anforderungen einer mit hohen Quantenausbeuten ablaufenden Duplizierung mit Licht im Bereich von 400 bis 600 nm. Deshalb ist es Aufgabe der Erfindung, ein entsprechend lichtempfindliches Diazotypiematerial mit hoher Kupplungsaktivität, thermischer Stabilität und geringer Schleierneigung zu schaffen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem das Diazotypiematerial, bestehend aus Unterlage, Diazoniumsalz, Kuppler, Bindemittel und gegebenenfalls weiteren Zusätzen, ein- oder mehrere Diazoniumsalze der allgemeinen Formel XX.



(XX)

worin

- R<sup>1</sup> Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogen  
 A, Z, Y gleich oder verschieden, Atome bzw. Atomgruppen zur Bildung eines gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ringsystems, gegebenenfalls mit ankondensiertem aromatischem System, und diese Atome Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Selen sind, wobei der Kohlenstoff mit Wasserstoff und Alkylgruppen, der Stickstoff mit Alkylgruppen substituiert sein kann, eine Doppelbindung  
 M Stickstoff, C-CN, N=N-C-R<sup>2</sup>,  
 N-N=N  
 R<sup>2</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen  
 X<sup>⊖</sup> ein Anion

bedeuten, enthält.

Als Anionen zu den Diazoniumkationen finden vorzugsweise solche komplexe Anionen Anwendung, die das Kation thermisch stabilisieren wie z. B. BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>, CdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SnCl<sub>5</sub><sup>2-</sup>.

Die üblicherweise in der Diazotypie eingesetzten Kuppler wie Brenzkatechin- und Resorcinderivate, Acetamide, Resorcylderivate, Pyrazolone, 2-Naphthole, Hydroxynaphthoesäurederivate, Oxybenztriazole, 2-Pyridylhydrazone in Verbindung mit Ni-II-salzen u. a. können auch für das erfindungsgemäße Material verwendet werden.

Geeignete Stabilisatoren sind organisch gut lösliche, wenig flüchtige Säuren, wie beispielsweise 4-Toluensulfonsäure, Sulfosalicylsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Trichloressigsäure u. a.

Als Bindemittel sind alle die Filmbildungsfähigen, eine transparente Matrix erzeugenden, mit Wasser wenig quellbaren, möglichst permeablen Polymeren geeignet, wie z. B. Cellulosederivate, Vinylpolymere, Copolymere des Vinylchlorids und Vinylacetats, Polystyren, Copolymere aus Alkylacrylaten und Acrylsäure und Polyethylenoxide.

Trägermaterialien für die lichtempfindliche Schicht können unter anderem Polymerfolien, Papiere, Glas und Metallfolien sein.

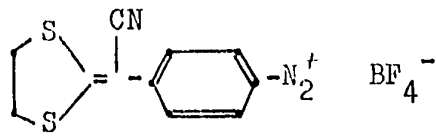
Als sonstige Zusätze können Weichmacher (Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Dioctylphthalat, Trikresylphosphat), Bildfarbstoffstabilisatoren (sterisch gehinderte Phenole, aromatisch substituierte Amine, Hydrochinondialkylether, Phosphorsäurephenylesterderivate) oder Antischleiermittel (Stilbenderivate) eingebracht werden.

Zur Herstellung einer Diazotypiegeißlösung werden die Komponenten in die Lösung eines Bindemittels eingebracht, wobei beim Zusammengeben von Diazokomponente und Kuppler eine ausreichende Säurestärke zur Verhinderung einer Vorkupplung vorhanden sein muß.

Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise die leicht verdampfbaren niederen aliphatischen Alkohole, Ketone und chlorierte Kohlenwasserstoffe einschließlich von Gemischen der genannten Lösungsmittel.

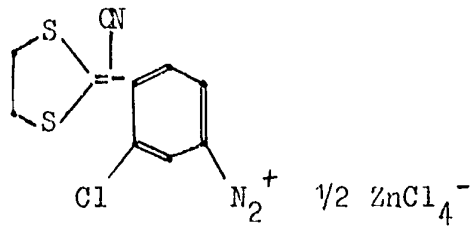
Das erfindungsgemäße Material ist für Licht im Bereich von 400 bis 600 nm empfindlich, besitzt eine erhöhte Lichtempfindlichkeit, eine hohe Kupplungsaktivität, gute thermische Stabilität und geringe Schleierung.

Erfindungsgemäße Diazoniumsalze sind:



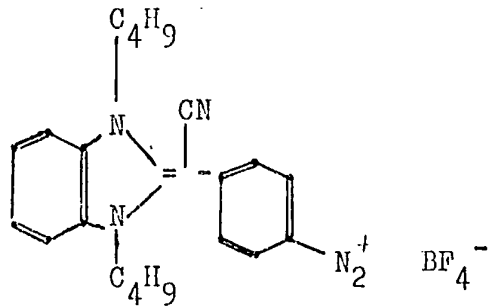
$(\lambda)_{\max} = 428 \text{ nm}$

XXIa



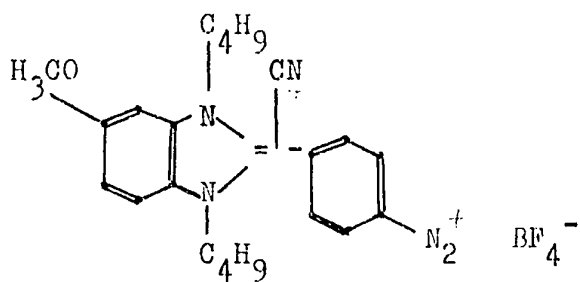
$(\lambda)_{\max} = 435 \text{ nm}$

XXIb



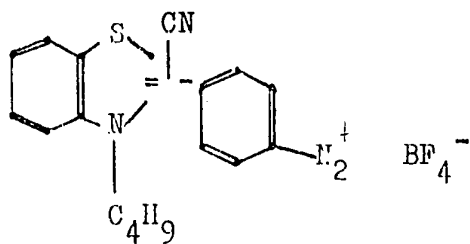
$(\lambda)_{\max} = 480 \text{ nm}$

XXIc



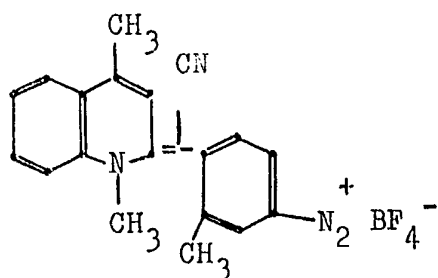
$(\lambda)_{\max} = 492 \text{ nm}$

XXIId



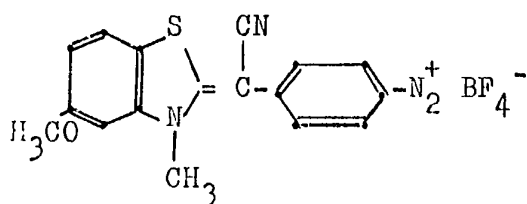
$(\lambda)_{\max} = 518 \text{ nm}$

XXIId

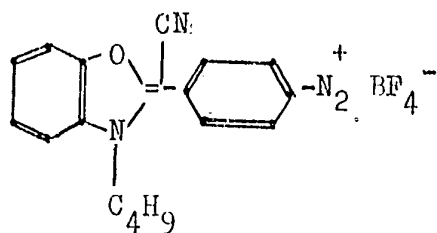


$(\lambda)_{\max} = 554 \text{ nm}$

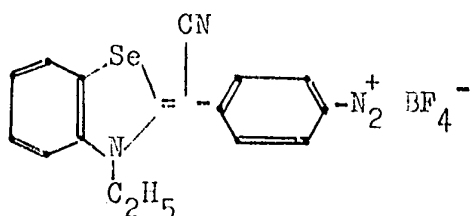
XXIIf



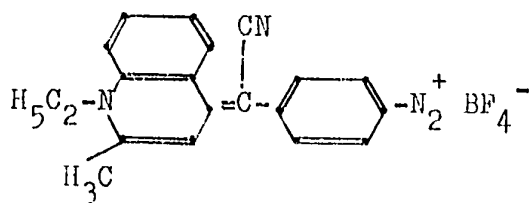
$(\lambda_{\max} = 535 \text{ nm})^{\text{XXIg}}$



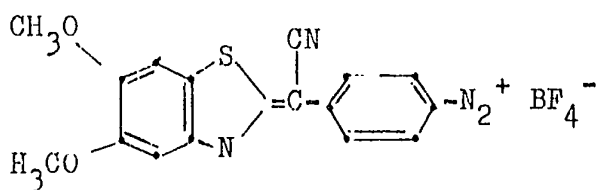
$(\lambda_{\max} = 482 \text{ nm})^{\text{XXIh}}$



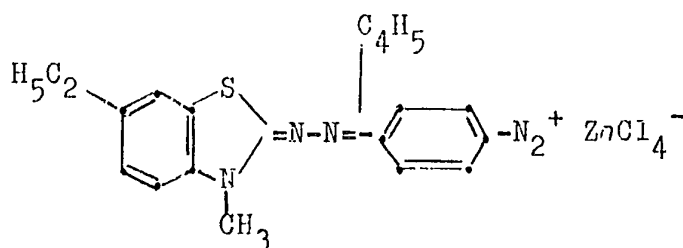
$(\lambda_{\max} = 517 \text{ nm})^{\text{XXIi}}$



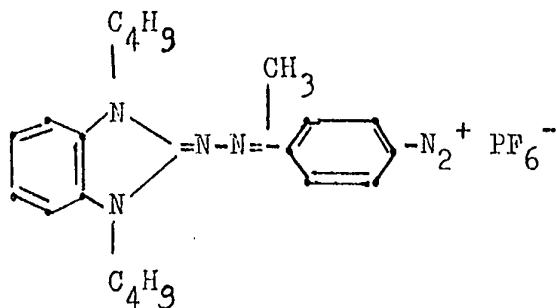
$(\lambda_{\max} = 600 \text{ nm})^{\text{XXIj}}$



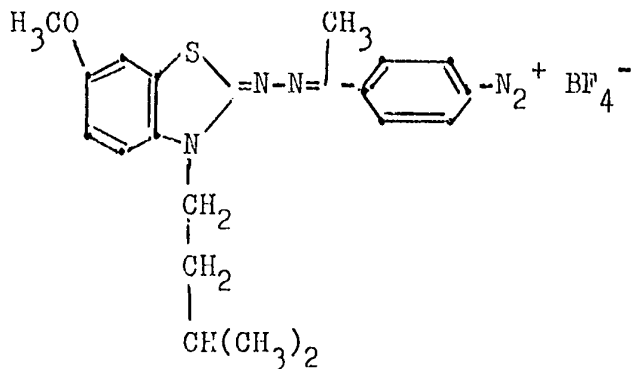
$(\lambda_{\max} = 560 \text{ nm})^{\text{XXI k}}$



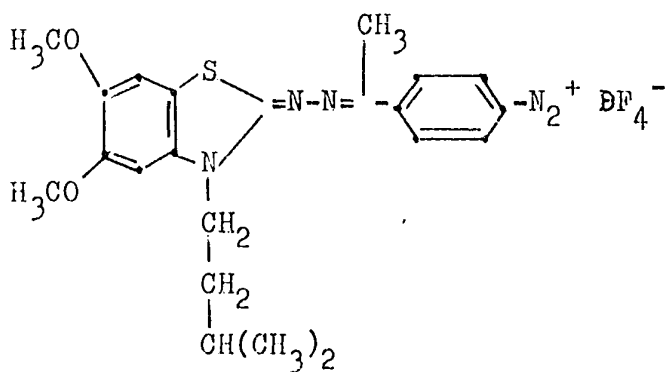
$(\lambda_{\max} = 516 \text{ nm})^{\text{XXIla}}$



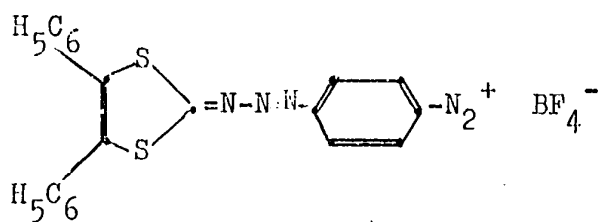
( $\lambda_{\max}$  = 482 nm) XXIIb



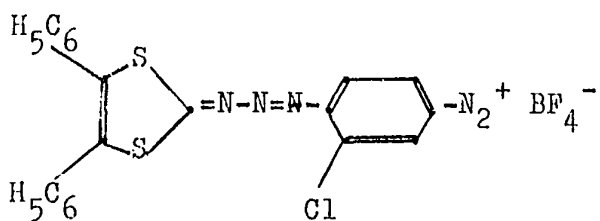
( $\lambda_{\max}$  = 560 nm) XXIIc



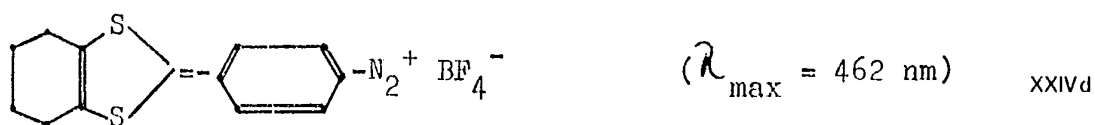
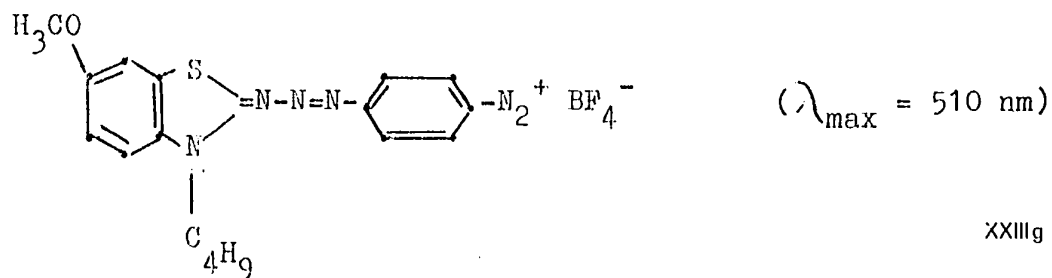
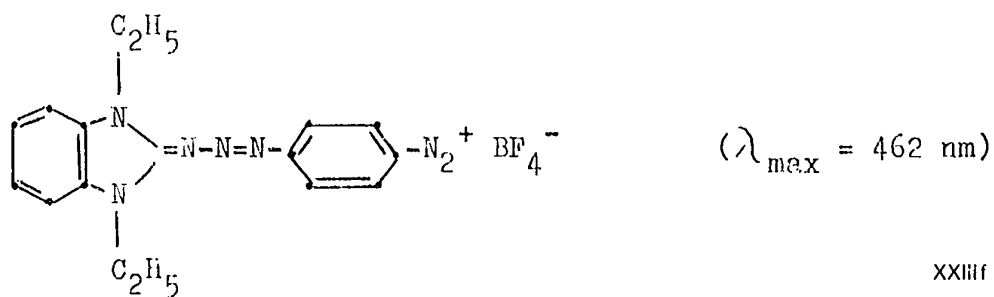
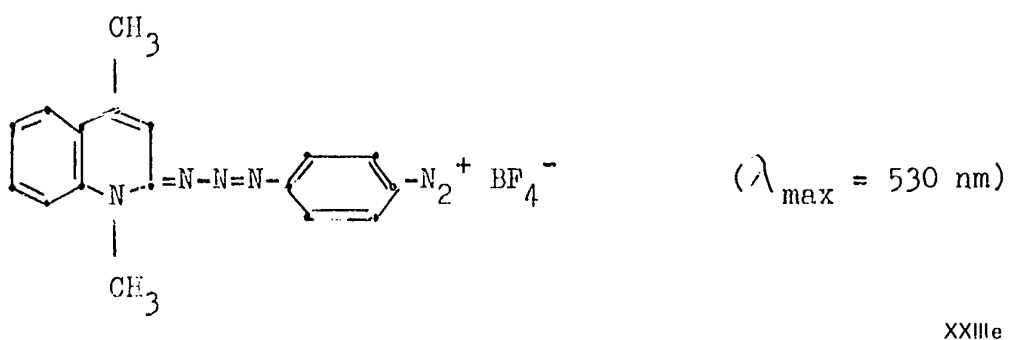
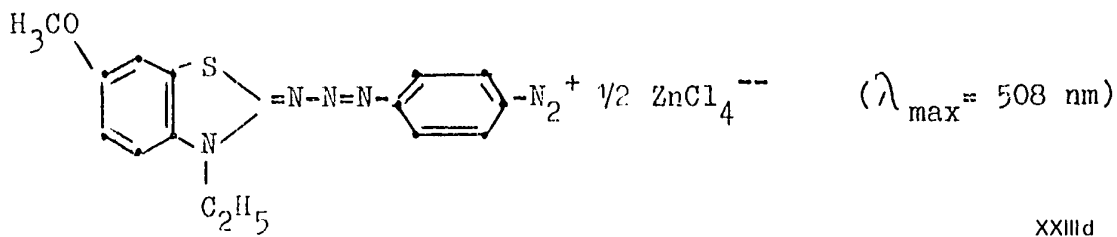
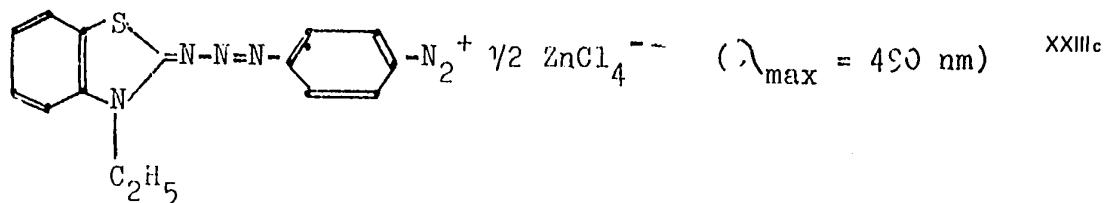
( $\lambda_{\max}$  = 584 nm) XXIIId



( $\lambda_{\max}$  = 508 nm) XXIIIa



( $\lambda_{\max}$  = 516 nm) XXIIIb



## Ausführungsheispiele

## Beispiel 1

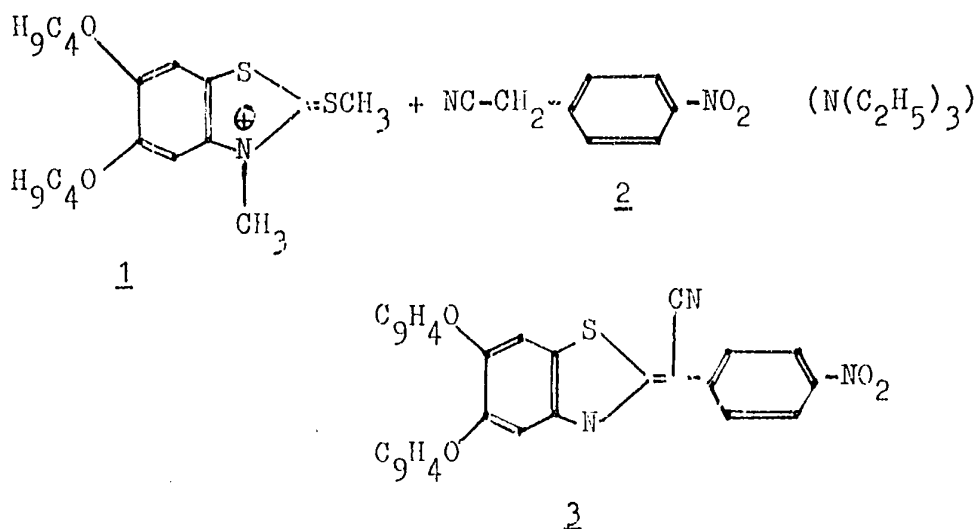
Synthese des Diazoniumsalzes

4-[(5,6)-Di-n-butoxy-3-methyl-benzothiazolin-2-yliden]-cyano-methyl]-benzediazonium hexafluorosphat

## 1.1. Nitrobenzen 3

27,2g (60 mmol) Benzothiazoliumsalz **1** und 10,7g (66 mmol) 4-Nitrobenzylcyanid **2** werden in 120 ml trockenem Acetonitril suspendiert.

Nach Zugabe von 12 ml (85 mmol) Triethylamin tritt sofortige Rotfärbung ein. Man erhitzt 20 min am Rückfluß (Abzug). Der Ansatz wird 4 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen, abgesaugt, mit 60 ml Acetonitril nachgewaschen und an der Luft getrocknet.



Ausbeute (bezogen auf **2**): 17,2g (62%)

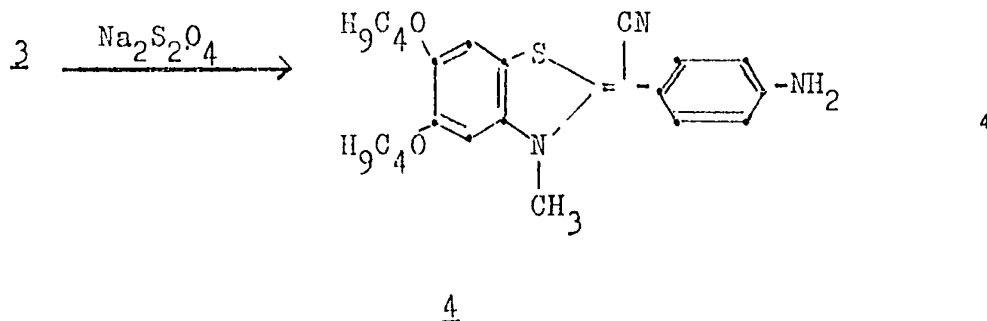
Fp: 146,5–147,5°C

UV-Vis:  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>3</sub>CN): 470 nm, 343 nm

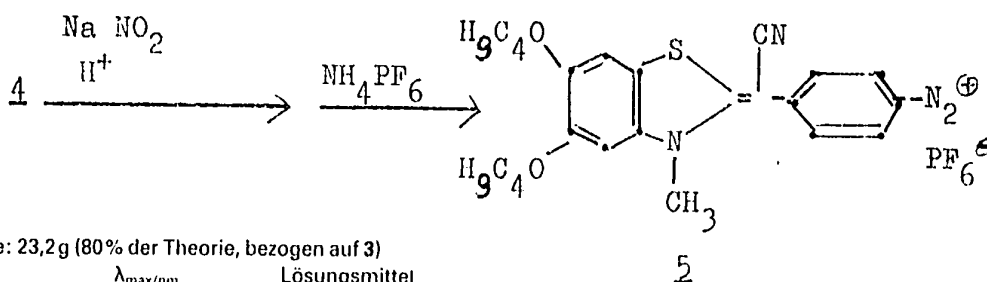
1.2. Reduktion von **3**

26,6g (50 mmol) des Nitrobenzens **3** und 40g Natriumhydrogencarbonat werden in einem Gemisch aus 400 ml Dioxan und 400 ml Wasser suspendiert. Zu der auf 70°C erwärmten Lösung gibt man unter Rühren innerhalb von 40 Minuten 50g festes Natriumdithionit in kleinen Portionen zu. Die Nitroverbindung geht dabei vollständig in Lösung, man beobachtet CO<sub>2</sub>-Entwicklung und am Ende der Reaktion einen Farbumschlag von rotbraun nach gelb. Zum Reaktionsansatz (2 Phasen) werden 2,0l Wasser und 1,0l Salzsäure (18%ig) zugegeben und 1 Stunde stehengelassen.

Dann wird abgesaugt, der Rückstand mit 1,0l Wasser verrührt und erneut abgesaugt. Diese Reinigung wird noch zweimal wiederholt. Zur Diazotierung kann das noch feuchte Rohprodukt eingesetzt werden, man berechnet in diesem Fall die Menge der Reaktionspartner für die nächste Stufe auf die Menge der eingesetzten Nitroverbindung.

1.3. Diazotierung von **4**

Die unter 1.2., erhaltene Verbindung **4** wird in 400 ml Methanol suspendiert und durch Zusatz von 20 ml konzentrierter Salzsäure unter leichter Erwärmung in Lösung gebracht. Alle folgenden Reaktionen sind unter Lichtausschluß durchzuführen. Nach Abkühlen auf 10°C setzt man unter Rühren eine Lösung von 6,9g (100 mmol) Natriumnitrit in 50 ml Wasser zu. Es wird 30 Minuten bei 10°C gerührt und anschließend eine Lösung von 14,4g (100 mmol) Ammoniumhexafluorosphat in 50 ml Wasser sowie weiter 1,0l Wasser zugegeben. Man saugt den Niederschlag ab und wäscht mehrmals mit Wasser bevor man über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> trocknet.



Ausbeute: 23,2 g (80% der Theorie, bezogen auf 3)

UV-Vis:	$\lambda_{\text{max/nm}}$	Lösungsmittel
	539	Methanol
	539	Essigester
	541	Acetonitril
	546	Tetrahydrofuran
	555	Chloroform
	564	Chlorbenzen

#### Beispiel 2

In 1 l einer Lösung von 10 Ma.-% Celluloseacetat in Dichlormethan/Methanol (7:1 Volumenteile) werden nacheinander gelöst:

3,5g Zitronensäure

8,0g Diazoniumsalz der Verbindung XXIa

7,5g 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-2'-anisidid

Nach dem Beguß auf 10 bis 15 m<sup>2</sup> Polyethylenterephthalatunterlage und Trocknung entsteht ein transparenter Film. Nach

Kontaktbelichtung einer Vorlage mit blauem Licht und Entwicklung in feuchter Ammoniak-Atmosphäre erhält man ein violettes positives Abbild der Vorlage. Der Bildfarbstoff besitzt ein Absorptionsmaximum von 562 nm.

#### Beispiel 3

Ersetzt man aus Beispiel 2 das 2-Hydroxy-3-naphthoesäure 2'-anisidid durch eine äquimolare Menge anderen Kuppler, werden Farbtöne und Absorptionsmaxima entsprechend Tabelle 1 realisiert.

Tabelle 1:

Kuppler	Farbton des entwickelten Materials	Absorptionsmaximum des entwickelten Films
Cyanessigsäuremorpholid	hellgelb	375 nm
Cyanessigsäurepyrrolidid	hellgelb	380 nm
Acetoacetanilid	gelb	410 nm
Resorcin	gelb	425 nm
2-Naphthol	rot	510 nm
2-Hydroxy-3-naphthoesäure-2'-nitro-5'-methoxy-anilid	rot	520 nm

#### Beispiel 4

In 1 l einer Lösung aus 7,5 Ma.-% Polyvinylbutyrat in Ethanol/Aceton werden nacheinander gelöst:

3,0g Sulfosalicylsäure

9,5g Diazoniumsalz der Verbindung XXIc

7,5g 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-2'-anisidid

Nach Beguß auf 10 bis 15 m<sup>2</sup> Polyethylenterephthalatunterlage und Trocknung entsteht ein transparenter Film mit orangener

Tönung. Nach Kontaktbelichtung einer Vorlage mit grünem Licht und Entwicklung unter Ammoniak-Druck erhält man ein blaues positives Abbild der Vorlage. Der Bildfarbstoff besitzt ein Maximum der Absorption von 636 nm.

Die notwendige Belichtungszeit unter identischen Bedingungen ist etwa um den Faktor 4 größer, setzt man anstelle des hier beschriebenen Diazoniumsalzes ein solches mit ähnlicher Absorption entsprechend dem DD-WP 206002 ein.

#### Beispiel 5

In 1 l einer Lösung aus 10 Ma.-% Celluloseacetatbutyrat in Methylenechlorid/Aceton werden nacheinander gelöst:

10,5g 4-Toluensulfonsäure

10,0g Diazoniumsalz der Verbindung XXIe

12,0g Nickel-II-butyrat

7,1g Benzaldehyd-2-pyridylhydrazon

Nach Beguß auf 10 bis 15 m<sup>2</sup> Polyethylenterephthalatunterlage und Trocknung entsteht ein transparenter Film mit roter Tönung.

Nach Kontaktbelichtung einer Vorlage mit grünem Licht und Entwicklung unter feuchter Ammoniak-Atmosphäre erhält man ein blaugrünes positives Abbild der Vorlage. Der Bildfarbstoff besitzt ein Absorptionsmaximum von 670 nm.

Die notwendige Belichtungszeit unter identischen Bedingungen ist etwa um den Faktor 3 größer, setzt man anstelle des hier beschriebenen Diazoniumsalzes ein solches mit ähnlicher Absorption entsprechend dem DD-WP 157940 ein.

**Beispiel 6**

In 100 ml einer 0,2%igen Celluloseacetatlösung in Aceton/Methanol, die mit einer Geschwindigkeit von 5 m/min an einer Celluloseacetatunterlage gespült wird und nach dem Trocknen einen transparenten Film ergibt, dergestalt, daß das photographische System bis 10 µm in die Unterlage eindiffundiert ist, wird folgendes Diazosystem eingebracht:

- 5,0g Sulfosalicylsäure
- 35 g Diazoniumsalz der Verbindung XXI f
- 30 g 2-Naphthol

Nach Kontaktbelichtung einer Vorlage mit orangenem Licht und Entwicklung mittels Ammoniak-Dampf erhält man ein rotes positives Abbild der Vorlage.

Setzt man anstelle des hier beschriebenen Diazoniumsalzes ein solches mit ähnlicher Absorption entsprechend dem DD-WP 148910 ein, erhöht sich die notwendige Belichtungszeit unter identischen Bedingungen etwa um den Faktor 2,5.

**Beispiel 7**

Ein Beispiel 6 vergleichbares entwickeltes Diazomaterial erhält man, wenn man auf die Zugabe der 30g 2-Naphthol in die Anspüllösung verzichtet und statt dessen den belichteten Film in einer Lösung entwickelt, die folgende Zusammensetzung hat:

- 1 l Wasser
- 25g Natriumhydrogencarbonat
- 5g Ammoniumchlorid
- 20g 2-Naphthol

**Beispiel 8**

In 1 l einer Lösung aus 7,5 Ma.-% Polyvinylbutyrat in Ethanol werden nacheinander gelöst:

- 3,5g Zitronensäure
- 9,5g Diazoniumsalz der Verbindung XXI g
- 8,0g 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-2'-anisidid

Nach Beugß auf 10 bis 15 m<sup>2</sup> Polyethylenterephthaiatunterlage und Trocknung bei 70 °C entsteht ein transparenter Film von roter Tönung.

Nach Kontaktbelichtung einer Vorlage mit grünem Licht und Entwicklung in feuchter Ammoniak-Atmosphäre bei 70 °C erhält man ein blauviolettes positives Abbild der Vorlage. Der Bildfarbstoff besitzt ein Absorptionsmaximum bei 578 nm.

**Beispiel 9**

Ersetzt man in einer Rezeptur analog Beispiel 8 den Kuppler 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-2'-anisidid durch die äquimolare Menge eines anderen Kupplers, wie der Tabelle 2 entnommen werden kann, sind auch andere Bildfarbstoffabsorptionen realisierbar.

**Tabelle 2:**

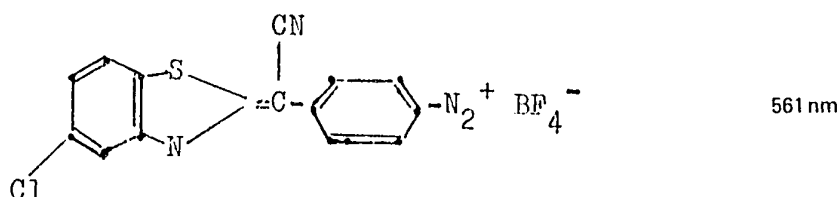
Kuppler	λ <sub>max</sub> des Bildfarbstoffs/nm
2-Hydroxy-3-naphthoesäure-2'-methoxy-5'-nitroanilid	583 nm
β-Naphthol	532 nm
Resorcin	478 nm

**Beispiel 10**

Ersetzt man in einer Rezeptur analog Beispiel 8 das Diazoniumsalz Nr. XXI g durch die äquimolare Menge eines anderen Diazoniumsalzes, wie der Tabelle 3 entnommen werden kann, sind ebenfalls auch andere Bildfarbstoffabsorptionen realisierbar.

**Tabelle 3:**

Diazoniumsalz	λ <sub>max</sub> des Bildfarbstoffs/nm
Verbindung Nr. XXI h	586 nm
Verbindung Nr. XXI i	570 nm
Verbindung Nr. XXI j	612 nm



**Beispiel 11**

Auf eine Fläche von 10 bis 15 m<sup>2</sup> eines geeigneten Schichtträgers vergießt man 1000 ml einer 7,5%igen Celluloseacetatlösung in Methylchlorid/Methanol, die folgende Komponenten enthält:

- 7,8 g der Verbindung XXIIa
- 8,5 g 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-2'-anisidid
- 0,5 g Sulfosalicylsäure.

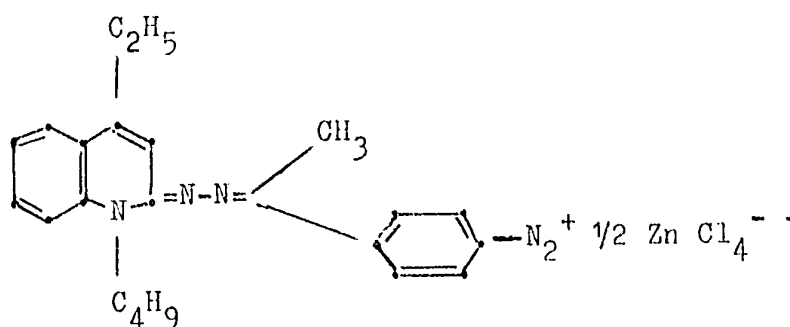
Nach Aufbelichten einer Vorlage mit einer Xenonlampe und Entwicklung mit Ammoniak erhält man ein purpurnes positives Abbild der Vorlage, das Maximum der Bildfarbstoffabsorption liegt bei 560 nm.

**Beispiel 12**

Man vergießt ein Diazosystem entsprechend Beispiel 11, statt der 8,5 g 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-2'-anisidid verwendet man als Kuppler die äquimolare Menge Benzylidene-2-pyridylhydrazon und dazu noch die gleiche Anzahl Mole Nickel-II-butyrat. Man erhält nach Kupplung einen brillanten blaugrünen Bildfarbstoff mit einem Absorptionsmaximum bei 677 nm.

**Beispiel 13**

In 1000 ml einer 10%igen Lösung von F-Cellit in Methanol/Methylchlorid werden 11,5 g des Diazoniumsalzes



und 0,8 g 4-Toluensulfonsäure gelöst und mittels eines Schlitzgießers auf 15 m<sup>2</sup> substrierte transparente Unterlage aus Polyethylenterephthalat vergossen und getrocknet. Man erhält einen transparenten roten Film. Nach bildmäßiger Belichtung wird der Film in einer Lösung entwickelt, die folgende Zusammensetzung aufweist:

- 1000 ml Wasser
- 40 g Natriumcarbonat
- 15 g Ammoniumchlorid
- 25 g Phloroglycin

Man erhält ein positives rotbraunes Abbild der Vorlage.

**Beispiel 14**

In 1 l einer Lösung von 10 Ma.-% Celluloseacetat in Dichlormethan/Methanol (7:1, Volumenteile) werden nacheinander gelöst:

- 3,5 g Zitronensäure
- 8,0 g Diazoniumsalz der Verbindung XXIIIa
- 7,5 g 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-2'-anisidid

Nach dem Beguß auf 10 bis 15 m<sup>2</sup> Polyethylenterephthalatunterlage und Trocknung entsteht ein transparenter Film. Nach Kontaktbelichtung einer Vorlage mit blauem Licht und Entwicklung in feuchter Ammoniakatmosphäre erhält man ein violette positives Abbild der Vorlage. Der Bildfarbstoff besitzt ein Absorptionsmaximum 545 nm.

**Beispiel 15**

In 1 l einer Lösung aus 7,5 Ma.-% Polyvinylbutyral in Ethanol/Aceton werden nacheinander gelöst;

- 3,0 g Sulfosalicylsäure
- 9,5 g Diazoniumsalz der Verbindung XXIIIc
- 7,5 g 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-2'-anisidid

Nach Beguß auf 10 bis 15 m<sup>2</sup> Polyethylenterephthalatunterlage und Trocknung entsteht ein transparenter Film mit orangener Tönung. Nach Kontaktbelichtung einer Vorlage mit grünem Licht und Entwicklung unter Ammoniak-Druck erhält man ein rotes positives Abbild. Der Bildfarbstoff besitzt ein Absorptionsmaximum von 515 nm. Die notwendige Belichtungszeit unter identischen Bedingungen ist etwa um den Faktor 4 größer, setzt man anstelle des hier beschriebenen Diazoniumsalzes ein solches mit ähnlicher Absorption entsprechend DD-WP 206002 ein.

**Beispiel 16**

In 1 l einer Lösung aus 10 Ma.-% Celluloseacetatbutyral in Methylenchlorid/Aceton werden nacheinander gelöst:

- 10,5g 4-Toluensulfonsäure
- 10,0g Diazoniumsalz der Verbindung XXIII d
- 12,0g Nickel-II-butyrat
- 7,1g Benzaldehyd-2-pyridylhydrazone

Nach Beugß auf 10 bis 15 m<sup>2</sup> Polyethylenterephthalatunterlage und Trocknung entsteht ein transparenter Film mit roter Tönung. Nach Kontaktbelichtung einer Vorlage mit grünem Licht und Entwicklung unter feuchter Ammoniakatmosphäre erhält man ein blaugrünes positives Abbild der Vorlage. Der Bildfarbstoff besitzt ein Absorptionsmaximum von 673 nm (Nebenabsorptionsmaximum bei 450 nm). Die Ausbleichrate am Xenontestgerät nach 5 h Belichtung beträgt nur 0,8%, der Bildfarbstoff ist demnach sehr ausbleichstabil. Die notwendige Belichtungszeit unter identischen Bedingungen ist etwa um den Faktor 3 größer, setzt man anstelle des hier beschriebenen Diazoniumsalzes ein solches mit ähnlicher Absorption entsprechend DD-WP 157940 ein.

**Beispiel 17**

In 1000 ml einer 0,2%igen Celluloseacetatlösung in Aceton/Methanol, die mit einer Geschwindigkeit von 6 m/min an einer Celluloseacetatunterlage gespült wird und nach dem Trocknen einen transparenten Film ergibt, dergestalt, daß das photographische System bis 10 µm in die Unterlage eindiffundiert ist, wird folgendes Diazosystem eingebracht:

- 5,0g Sulfosalicylsäure
- 35 g Diazoniumsalz der Verbindung XXIII f
- 30 g 2-Naphthol

Nach Kontaktbelichtung einer Vorlage mit orangem Licht und Entwicklung mittels Ammoniak-Dampf erhält man ein rotes positives Abbild der Vorlage. Setzt man anstelle der Verbindung 6 ein Diazoniumsalz entsprechend Stand der Technik nach DD-WP 148910 ein, erhöht sich die notwendige Belichtungszeit unter identischen Bedingungen etwa um den Faktor 2,5.

**Beispiel 18**

In 1 l einer Lösung aus 7,5 Ma.-% Polyvinylbutyral in Ethanol werden nacheinander gelöst:

- 3,5g Zitronensäure
- 9,5g Diazoniumsalz der Verbindung XXIII g
- 8,0g 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-2'-anisidid

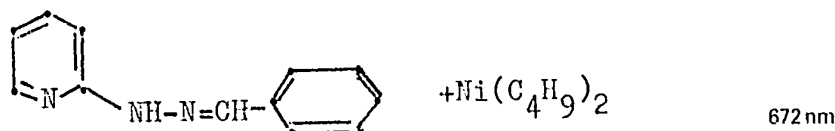
Nach Beugß auf 10 bis 15 m<sup>2</sup> Polyethylenterephthalatunterlage und Trocknung bei 70°C entsteht ein transparenter Film von roter Tönung. Nach Kontaktbelichtung einer Vorlage mit grünem Licht und Entwicklung in feuchter Ammoniak-Atmosphäre bei 70°C erhält man ein blauviolett positives Abbild der Vorlage. Der Bildfarbstoff besitzt ein Absorptionsmaximum bei 568 nm.

**Beispiel 19**

Ersetzt man in einer Rezeptur analog Beispiel 18 den Kuppler 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-2'-anisidid durch die äquimolare Menge eines anderen Kupplers, wie in der Tabelle 4 angegeben ist, sind auch andere Bildfarbstoffabsorptionen realisierbar.

**Tabelle 4:**

Kuppler	$\lambda_{max}$ des Bildfarbstoffs in nm
Resorcin	482 nm
Acetoacetanilid	460 nm
$\beta$ -Naphthol	518 nm
$\alpha$ -Naphthol	534 nm
Cyanessigsäuremorpholid	445 nm
2-Hydroxy-7-naphthoesäure-2-methoxy-5'-nitroanilid	572 nm



**Beispiel 20**

Bestimmung der Photolysequantenausbeute der Verbindung XXIV. Es wurde eine  $7,5 \cdot 10^{-5}$  molare Lösung der Verbindung XXIV in 0,1 n HCl hergestellt, die Extinktion (1 cm Küvette) beträgt im Absorptionsmaximum bei 462 nm 1,2. Durch Einstrahlung einer definierten Lichtmenge in das Absorptionsmaximum wurde das Diazoniumsalz zu farblosen Produkten photolytisiert. Bis zur Extinktion 0,8 wurde die absorbierte Lichtmenge ermittelt (in Mol Quanten), und der reziproke Wert dieser Lichtmenge mit der Konzentrationsdifferenz (nach Lambert-Beer) multipliziert. Die Photolysequantenausbeute ergab sich zu  $\phi = 0,08$ , ist damit höher als die der vinylogenen Disozoniumsalze entsprechend DD-WP 148910.