

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningssskrift nr. 122777

Int. Cl. G 03 c 5/34 kl. 57b-5/34

Patentsøknad nr. 168.946 Inngitt 5.VII 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 9.VIII 1971

Prioritet begjært fra: 6.VII 1966 Tyskland,
nr. K 59675

Kalle Aktiengesellschaft,
Rheingastr. 190-196, 6202 Wiesbaden-Biebrich, Tyskland.

Oppfinnere: Johannes Munder,
Lohmühlweg 13, Wiesbaden-Biebrich,
Arno Bräuninger,
Drususstr. 105, Wiesbaden-Biebrich,
og
Siegfried Scheler,
Schönaustr. 120, Wiesbaden-Schierstein, alle Tyskland.

Fullmektig: Mag.scient. Knud-Henry Lund.

Fremgangsmåte til fremstilling av diazotypikopier
etter enkomponentfremgangsmåten.

Ved såkalte tokomponentdiazotypifremgangsmåter inneholder det lysfølsomme kopieringsmateriale ved siden av den lysfølsomme diazoforbindelse og stabilisator også en eller flere koplingskomponenter. Kopiens farvetone som man får ved billedmessig belysning av kopieringsmaterialet etterfølgende fremkalling med varm fuktig amoniakkdamp, avhenger i det vesentlige av koplingskomponenten. Diazoforbindelsens innvirkning på kopiens farvetone er derimot tydelig mindre. Således kan man med en og samme diazoforbindelse ved utvalg av egnede koplingskomponenter fremstille kopier i forskjellige farver. Foretrukkede farver er blå, sort, brun og rød. De belyste kopiers fremkalling foregår i alle disse tilfelle ved hjelp av

122777

amoniakkdamp således at det uten videre er mulig i samme apparat ved siden av hverandre for eksempel å fremkalle sorte og røde kopier. Av organisatoriske grunner gjøres i praksis ofte bruk av denne mulighet.

I såkalte enkomponentdiazotypifremgangsmåter inneholder det lysfølsomme kopieringsmateriale av reaksjonsdeltagere i fargestoffkoplingen bare diazoforbindelsen. Koplingskomponenten er oppløst i den såkalte fremkaller som dessuten også inneholder puffersalter eventuelle alkali til innstilling av den for koplingsreaksjonen gunstigste pH-verdi. Fremkallingen foregår ved påføring av et tynt sjikt av denne fremkalleroppløsning på det billedmessig belyste kopieringsmateriale.

Som koplingskomponenter er det for denne fremgangsmåte bare egnet slike med stor koplingshastighet, f.eks. floroglucin og resorcin. Vil man etter denne fremgangsmåte fremstille kopier i forskjellige farver, så må man generelt også anvende forskjellige fremkallere.

Således kommer det f.eks. for sorte kopier på tale fremkallere som inneholder floroglucin og eventuelt også resorcin, brunfremkallere inneholder vanligvis resorcin og/eller derivater av aceteddisyre og rødfremkaller derivater av 1-fenylpyrazolon-5.

I belgisk patent nr. 513.965 er det omtalt blåfremkallere som som koplingskomponenter inneholder en 2-hydroksynaftalin som i 3-stilling har en ytterligere hydroksygruppe eller en karbon-syreamidgruppe.

Det er også etter enkomponentfremgangsmåten prinsipielt mulig å fremstille kopier i mange ønskede farver. Fremgangsmåten hertil er imidlertid omstendelig da ved overgang til en annen farve må den tidligere benyttede fremkaller fjernes fra fremkallingsapparatet og apparatet må grundig renses. En hurtigere veksling, eksempelvis fra sort til blåkopi er altså ikke mulig. For å omgå denne vanskelighet kunne man riktignok oppstille flere fremkallingsapparater og fylle dem med forskjellige fremkallere, imidlertid forårsaker dette ekstra omkostninger og større rombehov.

En annen mulighet også enkomponentfremgangsmåten å tilstrebe tokomponentfremgangsmåten ytelsesevne i denne henseende, består i å fremkalle forskjellige enkomponent-lyskopieringspapirer med hver gang forskjellige diazoforbindelser i samme fremkaller til forskjellige farver. Da kopienes farvetone imidlertid bestemmes

sterkere av koplingskomponentene enn av diazoforbindelsen er her variasjonsmulighetene hittil sterkt begrenset.

Det er kjent å anvende floroglucin og resorcinholdig fremkaller til fremstilling av sorte og brune kopier. For sortkopier anvender man da papirer som eksempelvis inneholder 4-diazo-N-metyl-N-benzyl-anilin, for brunkopier slike med f.eks. 4-diazo-1-demyl-amino-2-klorbenzol som diazoforbindelse. Dermed er imidlertid disse fremkalleres muligheter uttømt. For røde eller blå kopier kreves det hver gang andre fremkallere.

Kjent er videre fremkalling med et alkalisk 2-hydroksy-3-naftosyreetanolamid som koplingskomponentholdig blåfremkaller. I følgende tabell 1 er det oppstillet hvilke farvetoner som fåes med for enkomponentfremgangsmåten kjente diazoforbindelser og denne fremkaller.

Tabell 1.

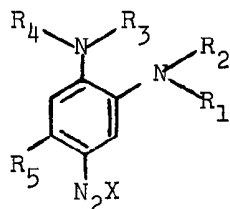
<u>Diazoforbindelse av</u>	<u>Farvetone</u>
4-(N-metyl-N-benzyl)amino-anilin	nøytral blå
2,5-dimetoksy-4-amino-4'-metyl-difenylsulfid	blåfiolett
3-etoksy-4-(N-metyl-N-benzyl)-amino-anilin	blåfiolett, halvtone brun
2-klor-4-(N-metyl-N-benzyl)-amino-5-metoksy-anilin	fiolett
2-klor-4-dimetyl-amino-5-(4'-klorfenoksy)-anilin	fiolett
2,5-di-(n-butoksy)-4-(N-morfolino)-anilin	nøytral blå.

En enkomponent-diazotypifremgangsmåte eller et enkomponentdiazotypimateriale som muliggjør med en fremkaller å fremstille blå og røde kopier er ikke kjent.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av diazotypikopier med røde linjer ved billedmessig belysning av enkomponent-diazotypimateriale og etterfølgende fremkalling med en fremkalleropløsning, som med vanlig enkomponent-diazotypimateriale, som f.eks. inneholder 4-(N-alkyl-N-benzyl)amino-benzol-diazoforbindelser som lysfølsomt stoff, gir kopier med blå linjer, idet materialet som lysfølsomt stoff inneholder en diazoforbindelse med den generelle formel

122777

4



A

hvor

R_3 betyr en lavere alkylgruppe og

R_4 betyr en lavere alkyl- eller aralkylgruppe eller

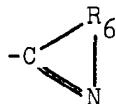
R_3 og R_4 er sammen med nitrogenatomet, hvortil de er bundet, en 6-leddet heterocyklisk rest som som ytterligere heteroatom, eventuelt kan inneholde oksygen,

R_5 betyr hydrogen, halogen, en lavere alkylgruppe, en alkylmerkaptogruppe eller en arylmerkaptogruppe, og

X betyr diazoforbindelsens anion, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at man anvender en diazoniumforbindelse hvor enten

R_1 er hydrogen, og

R_2 er en acylrest, en karbonamidrest eller en rest med strukturen



hvor

R_6 betyr en rest som sammen med N- og C-atomet danner et 6-leddet heterocyklisk radikal som eventuelt som ytterligere heteroatom kan inneholde nitrogen, eller

R_1 og R_2 danner sammen gruppen $R_7-\text{C}(=\text{O})-$, hvor

R_7 betyr en rest som sammen med

N- og C-atomet danner et 5-leddet heterocyklisk radikal som eventuelt som ytterligere heteroatomer kan inneholde nitrogen-, oksygen- eller svovelatom,

og at dette kopieringsmateriale etter billedmessig belysning fremkalles med en fremkalleroppløsning som som koplingskomponenter inneholder en eller flere som blåkopplere i og for seg kjente forbindelser, som er 2,3-dihydroksynaftalin eller amider av 2-hydroksey-3-naftosyre.

Diazoforbindelsene med den generelle formel A, hvor

R_3 , R_4 , R_5 og X har den ovenfor angitte betydning, er kjent, Når de nevnte symboler betyr alkylgrupper eller slike rester som inneholder alkylgrupper, har disse grupper vanligvis ikke mer enn 4 karbonatomer, når det dreier seg om aralkylrester har disse vanligvis ikke mer enn

10 karbonatomer fordi ved for lange karbonkjeder nedsettes stoffenes oppløselighet i vann i uønsket grad.

Da ved foreliggende fremgangsmåte i første rekke hurtig-kopplende diazoforbindelser som egner seg for gjenkomponentmateriale er av interesse, foretrekker slike forbindelser, hvori enten R_4 er en aralkylgruppe, eller R_3 og R_4 med nitrogenatomet danner en 6-leddet heterocyklisk ring som også på kjent måte kan være substituert med kortkjedede alkylrester, f.eks. metyl- eller etylrester som sammen har maksimalt 4 karbonatomer. Når det imidlertid ikke som her dreier seg om oppnåelse av bestemte virkninger, foretrekkes generelt slike substituentersom er spesielt lett tilgjengelige. Således er R_5 når det er halogen, fortrinnsvis klor eller når det er en alkylgruppe, fortrinnsvis en metylgruppe. X er en av de kjente anioner som med diazoniumforbindelser danner bestandige salter. Diazoniumsalter kan også anvendes i form av et dobbeltsalt, f.eks. med sinkklorid, kadmiumklorid eller tinntetraklorid eller i form av et salt med en komplekssyre f.eks. som heksafluorfosfat eller tetrafluorborat.

Karakteristisk for de ifølge oppfinnelsen anvendte diazoforbindelser er at de ved aminnitrogenatomet i 2-stilling har en substituent som umiddelbart naboplasert inneholder en polariserbar dobbeltbinding. Ved en slik substitusjon forskyves tydeligvis spektrum av de dannede azofarvestoffer på den her funnede påfallende måte. Substituenten R_2 som inneholder den polariserte dobbeltbinding, kan være en acylrest, karbonamidrest eller en heterocyklus, f.eks. pyridin, pyrimidin eller pyrazin, eller den kan sammen med R_1 og nitrogenatomet, hvortil det er bundet, danne et heterocyklus, f.eks. et pyrrolidon, hydrert imidazolon eller hydrert tiazolon. Forandringer av substituentene R_3 , R_4 og R_5 har, som det også er kjent, de vanlige diazoforbindelser som inneholder disse substituentersom med bare en forholdsvis liten innvirkning på azofarvestoffets spektrum. Disse nevnte substituentersom kan altså varieres betraktelig uten at derved den ifølge oppfinnelsen ønskede farveforskyvning influeres. Selvsagt må det derved på sees at ved denne variasjon forandres ikke på uønskede måter andre egenskaper som lysfølsomhet, koplingshastighet, vannoppløselighet osv. Substituentenes innvirkning på slike egenskaper er kjent og omfattes ikke av oppfinnelsen.

Diazoforbindelsene som anvendes ifølge oppfinnelsen fremstilles på følgende måte.

Fremgangsmåte I.

Diazoforbindelser av den angitte generelle formel A,

hvor R_5 betyr hydrogen får man på følgende måte:

1-klor-2,4-dinitrobenzol omsettes med sekundære aminer, f.eks. med dialkyl-, alkylaralkylaminer eller med nitrogenholdige heterocykliske baser og derved erstattes i 1-stilling klorene med en tertiær aminogruppe. Deretter reduseres den i 2-stilling plasserte nitrogruppe med natriumpolysulfid til aminogruppe. Den således dannede primære aminogruppe kan deretter etter kjente metoder monosubstitueres ved omsetning med karbonsyreklorider, karbonsyreanhydrider, alkyl- eller arylsulfoklorider, reaksjonsdyktigheter og cykliske forbindelser, f.eks. cyanurklorid ved isocyanater eller isotiocyanater. Ved aminogruppens omsetning med butyrolakton i nærvær av sinkklorid får man den f.eks. i formel 18 angitte pyrrolidonring. Omdannelse av den i 4-stilling plasserte nitrogruppe i diazogruppen foregår ved reduksjon til aminogruppe og diazotering.

Fremgangsmåte II.

Diazoforbindelsen med den generelle formel A, hvor R_5 betyr et halogen eller en alkylgruppe, kan bl.a. fås på følgende måte:

I 5-stilling med halogen eller med en alkylgruppe substituert i 1-klor-2-nitrobenzol omsettes som angitt under punkt I i 1-stilling til tertiært amin. Deretter reduseres nitrogruppen til aminogruppe og denne bringes deretter til reaksjon med de under punkt I angitte acyleringsmidler. Diazogruppens innføring i 4-stilling foregår på kjent måte, eksempelvis ved kopling i 4-stilling med en diazoforbindelse til et azofarvestoff og etterfølgende reduktiv spaltning av azofarvestoffet til aminet, og ved innføring av en nitrogruppe som deretter reduseres til aminogruppe og etterfølgende diazotering av aminogruppen.

Fremgangsmåte III.

Diazoforbindelser med den generelle formel A, hvor R_5 betyr en alkylmerkaptogruppe eller arylmerkaptogruppe kan syntetiseres på følgende måte:

Idet det gås ut fra 1,5-diklor-2-nitrobenzol får man analogt fremgangsmåte II f.eks. en 1-tert.-amino-2-acylamino-5-klorbenzol. Deretter nitreres i 4-stilling og deretter erstattes det nå reaksjonsdyktige kloratom i 5-stilling ved alkylmerkaptogruppe eller arylmerkaptorester. Nitrogruppens reduksjon til aminogruppe og dens diazotering gir den tilsvarende diazoforbindelse.

Fremstillingen av en ifølge oppfinnelsen anvendt diazoforbindelse er for anskuelse angitt i eks. 1. De øvrige forbindelser fås på tilsvarende måte etter en av de prinsipielle fremgangsmåter I, II eller III. Disse fremstillingsmåter hører imidlertid ikke innenfor oppfinnelsens beskyttelsesområde.

Disse ifølge oppfinnelsen foreslåtte diazoforbindelser har stor kopplingsaktivitet, således at de fleste av dem, spesielt slike med lengere alkylrester, f.eks. etylrester, eller med aralkylrester ved nitrogenatomet som står i p-stilling til diazogruppen generelt bare kommer på tale for enkomponent-fremgangsmåten. Noen av dem kopler også med nøytralt eller svakt surt floroglucin eller en blanding av floroglucin og resorcin som kopplingskomponentholdig fremkaller tilstrekkelig hurtig og gir dermed kopier med brunrøde til fiolettbrune linjer som meget godt absorberer ultrafiolett lys og derfor er godt anvendbare for mellomoriginaler. (Det henvises til norsk søknad nr. 168.945).

Diazoforbindelser ifølge oppfinnelsen med mindre alkylrester, f.eks. metyl- eller etylrester ved nitrogenatomet i p-stilling til diazogruppen, kopler noe langsommere og det er dessuten foruten for enkomponentfremgangsmåten dessuten også anvendbare for tokomponentfremgangsmåten. Stryker man den på sammen med relativt langsomtkopplende for tokomponent-diazotypipapir vanlig blåkomponenter så får man ved billedmessig belysning og fremkalling med ammoniakkdamp likeledes kopier med røde linjer.

Diazoforbindelsene som skal anvendes ifølge oppfinnelsen er godt lysfølsomme overfor alle i diazotypien vanlige lamper, f.eks. kullbuelamper, høytrykk- eller lavtrykk-kvikksølvdamplamper for diazotypiformål egnede lysstoffrør osv.

Påstrykningsoppløsningene til fremstilling av enkomponent-diazotypimaterialet ifølge oppfinnelsen kan, foruten de nevnte diazoforbindelser, dessuten også inneholde stabilisatorer f.eks. uorganiske og/eller organiske syrer som sulfaminsyre, borsyre, sitronsyre, vinsyre, sulfosalicylsyre, naftalin-di- eller -tri-sulfonsyre såvel som deres alkalialter, videre fukte- og/eller dispergeringsmidler, tiourinstoff, bindemidler som gelatin, gummi arabicum eller kunststoffdispersjoner og ytterligere kjente og egnede tilsetninger.

Som bærer lar de seg anvende alle for diazotypifremgangsmåten egnede materialer: papir, som kan være også foredlet ved påføring av et såkalt forstrøk, transparentpapir, lakkert papir eller lakkert transparentpapir, hvis lakken eller et tynt overflatesjikt av lakken er hydrofile, alle typer av transparente folier som celluloseacetat-, celluloseacetatbutyrat-, polyester-, polykarbonatfolier, såvel som folier av andre polymerisater eller blandingspolymerisater. Disse folier må ha en hydrofil overflate som man kan få ved forsåpning av et overflatesjikt eller ved lakking med en hydrofil lakk eller ved

lakkerings med en hydrofob forsåpbar lakk og etterfølgende forsåpning av et overflatesjikt.

Som fremkallere, som med handelsvanlig enkomponent-diazotypipapir gir kopier med blå linjer med enkomponentdiazotypi-materialet ifølge oppfinnelsen imidlertid kopier med røde linjer, kommer det på tale oppløsninger med en pH-verdi mellom 8 og 11 som inneholder blåkomponenter av relativt stor kopplingsaktivitet. Godt egnet som slike komponenter er 2,3-dihydroksynaftalin og syreamidene av 2-hydroksy-3-naftosyre og følgende aminer:

Etanolamin

Di-etalamin

1,1-di-(hydroksymetyl)-etalamin

(2-hydroksyetyl)-(2'-aminoetyl)-eter

Aminoeddiksyre

Fenylamino-eddiksyre

2-(N-morfolino)-etylamin

N-metyl-N-(2-aminoetyl)-morfolinium-metylsulfat.

For opprettholdelse av pH-verdien inneholder slike fremkallere oppløsninger på kjent måte alkalier og/eller pufferblandinger.

De kan dessuten også inneholde andre for halvfuktfremkallere vanlige tilsetninger som stabilisatorer f.eks. tiourinstoff, hydrochinonsulfosyre, og fukte- og dispergeringsmidler.

Følgende ikke begrensende eksempler skal nærmere forklare oppfinnelsen.

Eksempel 1.

Hvitt lyskopieringsråpapir belegges med en oppløsning av:

0,5 g vinsyre

0,5 g aluminiumsulfat

0,3 g gelatin

1,9 g av diazoforbindelsen av 2-benzoyl-amino-1-(N-metyl-N-benzyl)-amino-4-anilin (formel 15)

i 100 ml vann, og tørkes. Etter belysning under en transparent tegning fremkalles papirer med en oppløsning som på 100 ml vann inneholder:

7,2 g kaliumtetraborat

0,8 g kaliumhydroksy

3,5 g tiourinstoff

0,15 g isopropyl-naftalinsulfosurt natrium og

1,2 g 2-hydroksy-3-naftosyre-etalamid.

De dannede diazotypikopier viser røde linjer på hvit bunn.

Tilsvarende gode resultater ble også oppnådd ved anvendelse av en av forbindelsene med formel 1-4, 6, 9, 10, 13, 15

og 17 i den ovenfor angitte strykeresept.

Med samme fremkaller får man kopier med blå linjer på hvit grunn når man anvender diazotypipapir som som lysfølsomt stoff, f.eks. inneholder den kjente diazoforbindelse av 1-(N-etyl-N-benzyl)-amino-anilin-4.

Diazoforbindelsen med formel 5 fremstilles på følgende måte:

250 vektdeler 1-klor-2,4-dinitro-benzol, ble suspendert i 500 volumdeler etanol og ved 60-70°C under omrøring dråpevis blandet med 300 vektdeler N-metyl-N-benzylamin. Deretter ble det ytterligere oppvarmet en halv time under tilbaketilbakekjøling, deretter avkjølt og den dannede krystallgrøt suget godt fra. Det ble dannet 310 vektdeler gulfarvet råprodukt (95% av det teoretiske) som etter omkrystallisering fra etanol har et smeltepunkt på 139-140°C.

310 vektdeler av det dannede 1-(N-metyl-N-benzyl)-amino-2,4-dinitrobenzol ble suspendert i 1550 volumdeler etanol og under omrøring ved 60-70°C ble det i løpet av 1½ time langsomt til-dryppet en natriumpolysulfidoppløsning bestående av 322 vektdeler $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 49,6 vektdeler svovel og 404 volumdeler vann. Deretter ble det oppvarmet ytterligere i 1 time under tilbaketilbakekjøling, og etter avkjøling og henstand natten over ble det godt krystallisert produkt suget fra. Det ble dannet 195 vektdeler (70% av det teoretiske) orangerødfarvede små blad som omkrystallisert fra etanol og smeltet ved 124-125°C.

100 vektdeler av det således dannede 4-nitro-1-(N-metyl-N-benzyl)amino-2-anilin ble oppløst i 500 volumdeler pyridin og under mekanisk røring tildryppet 67 vektdeler benzoylklorid. Den opptredende reaksjonsvarme kunne oppfanges ved vannavkjøling. Deretter ble det etteromrørt i 20 minutter ved værelsetemperatur og deretter ble reaksjonsblandingen helt ut i vann. Den utfelte krystallinske utfelling ble suget fra og omkrystallisert fra etanol. Utbytte: 110 vektdeler (76% av det teoretiske) gule krystaller med smp. 123-124°C.

50 vektdeler av det dannede 1-(N-metyl-N-benzyl)amino-2-benzoylamino-4-nitrobenzol ble oppløst i 500 volumdeler dioksan og redusert katalytisk under normaltrykk ved 40-50°C med hydrogen (Raney-nikkel som katalysator). Etter katalysators frafiltrering ble det fra filtratet ved vanntilsetning utfelt reaksjonsproduktet. Utbytte: 43,3 vektdeler (95,4% av det teoretiske) farveløse krystal-

122777

10

ler med smp. 110-112°C.

20 vektdeler av det således fremstilte 1-(N-metyl-N-benzyl)-amino-2-benzoylamino-4-anilin ble diazotert i 130 volumdeler saltsyre (1:1) ved 0-5°C med natriumnitritopløsning bestående 4,5 vektdeler natriumnitrit og 30 volumdeler vann. Utbyttet av krystallinsk utfelt diazoniumklorid utgjorde 23,3 vektdeler.

Eksempel 2.

Hvitt lyskopieringsråpapir som var utstyrt med et forstrøk av polyvinylacetat og kolloidal kiselsyre belegges med en oppløsning av

- 0,5 g sitronsyre
- 3,5 g naftalin-1,3,6-trisulfosurt natrium
- 0,2 g gummi arabicum og
- 1,8 g av tetrafluoroboratet av diazoforbindelsene av 5-klor-1-(N-morfolino)-2-acetylamino-anilin-4 (formel 12),

i 100 ml vann og tørket. Det dannede diazotypipapir ble belyst under et forbilde og fremkalt med følgende oppløsning:

- 2,0 g trinatriumfosfat
- 4,0 g trinatriumcitrat
- 2,0 g borax
- 3,0 g tiourinstoff
- 0,2 g isopropyl-naftalinsulfosurt natrium og
- 1,2 g av syreamidet av 2-hydroksy-3-naftosyre med (2-hydroksyetyl)-(2'-amino-etyl)eter

i 100 ml vann.

Man får kopier med røde linjer på hvit grunn.

I stedet for den her angitte diazoforbindelse ble det med omtrent samme resultat anvendt diazoforbindelsen av 5-metyl-1-(N-piperidino)-2-acetylamino-anilin-4 (formel 14) og 1-(N-morfolino)-2-(2'-okso)-pyrrolidino-7-anilin-4 (formel 18).

Eksempel 3.

Hviss lyskopieringspapir som er utstyrt med et forstrøk av havrestivelse og polyvinylacetat strykes med oppløsningen av

- 0,5 g vinsyre
- 2,0 g naftalin-1,3,6-trisulfosurt natrium
- 0,02 g saponin og
- 1,6 g av diazoforbindelsen av 2-(p-tolyl-sulfonyl)-amino-1-(N-morfolino)-anilin-4 (formel 11)

i 100 ml vann.

Etter tørkning og belysning under en transparent tegning fremkalte man kopien med følgende fremkaller:

- 7,0 g kaliumtetraborat
- 2,5 g tiourinstoff
- 0,1 g isopropylnaftalinsulfosurt natrium og
- 0,8 g av 2-hydroksey-3-naftosyre-etanolamid

i 100 ml vann.

Man får diazotypikopier med røde linjer på hvit grunn.

I stedet for diazoforbindelsen med formel 11 ble det med omtrent samme resultat anvendt fluorborat av diazoforbindelsen av 5-(p-tolylmerkapt)-1-(N-morfolino)-2-acetylamino-anilin-4 (formel 16).

Eksempel 4.

Acetylcellulose-folie av såkalt 2½-acetat (2,5-acetyl-gruppe pr. glukoseenhet) som på overflaten var forsåpet til en dybde på ca. 5 µ, ble bestrøket med en oppløsning av:

- 0,5 g vinsyre
- 0,1 g saponin og
- 3,5 g av diazoforbindelsen av 5-klor1-(N-metyl-N-benzyl)amino-2-benzoyl-amino-anilin-4 (formel 8)

i 90 ml vann og 10 ml isopropanol og tørket.

Ved belysning under et forbilde og fremkalling ved den i eks. 1 angitte fremkaller får man på den klare gjennomsiktige folie en avbildning av forbildet i røde linjer.

Eksempel 5.

Til en oppløsning til fremstilling av en acetyl-cellulose-folie, (2,5 acetylgruppe pr. glukoseenhet) ble det satt en slik mengde 2,5-di-(p-dimetylaminofenyl)-1,3,4-oksadiazol av en UV-absorberer, at den ferdige folie inneholder mellom 0,1 og 1,0% av sin vekt av denne forbindelse og av denne oppløsning på kjent måte er støpt en folie. På begge sider av denne folie ble det avacetylert et tynt overflatesjikt på kjent måte og dermed hydro-filert.

Nå ble det på foliens forside påstrøket en oppløsning som inneholder

- 0,5 g sitronsyre
- 0,1 g saponin og
- 2,5 g av sinkklorid-dobbeltsaltet av diazoforbindelsen av 2-(o-klorbenzoyl-amino)-1-(N-metyl-N-benzyl)-amino-anilin -4 (formel 7)

122777

12

i 2 ml trietylenglykol
10 ml isopropanol og
88 ml vann.

Etter tørkningen ble baksiden belagt med en oppløsning
av

0,5 g sitronsyre
3,5 g naftalin-1,3,6-trisulfosurt natrium
0,1 seponin og
3,0 g av diazoforbindelsen av 1-(N-etyl-N-benzyl)-
amino-anilin-4

i 2 ml trietylenglykol
10 ml isopropanol og
88 ml vann
og tørket.

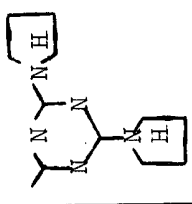
Forsiden ble deretter belyst under et forbilde (lyskopieringskullbuelampe). Den i folien inneholdte UV-absorberer bevirker da at også de på billedfrie steder bare en meget liten del av det innstrålte lys trengte gjennom til baksiden på den der befinnende diazoforbindelse ble praktisk talt ikke spaltet. Deretter ble etter nøyaktig innpassing av et kompletterende forbilde lyst gjennom dette til baksiden. Man hadde nå på begge sider et forskjellig gult diazobilde. De to bilder kompletterte hverandre ved gjennomsikt gjennom hele folien til et samlet bilde.

Utvikler man det således for ved dette kopieringsmateriale med den i eks. 2 angitte fremkaller i et vanlig halvfuktig fremkallingsapparat som påfører fremkalleren på kopieringsmaterialets begge sider, så fremkalles bildet på forsiden røde linjer, og bildet på baksiden blå linjer. Ved gjennomskinning fremkommer der tofarvet bilde.

I følgende tabell 2 er det angitt strukturformelen av noen av de forbindelser som er godt egnet til fremstilling av enkomponentdiazotypimaterialet ifølge oppfinnelsen.

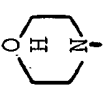
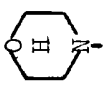
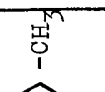
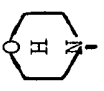
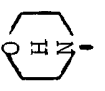
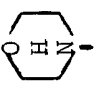
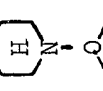
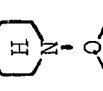
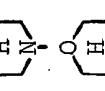
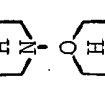
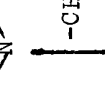
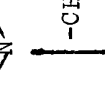
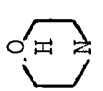
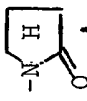
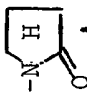
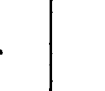
De i tabellene angitte temperaturer refererer seg til smeltepunktet av den til diazoforbindelsen tilsvarte nitroforbindelse. Sifrene I, II, III angir den fremgangsmåte ifølge hvilke den angitte diazoforbindelse ble fremstilt.

Tabell 2.

Formel nr.	Eks.nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Fremgangs- måte	T ^o C	Utskil- elses- reagens
1	1	H	-COCH ₃	-CH ₃	-CH ₂ - 	H	I	99-102	HPF ₆
2	1	H	-SO ₂ -  -CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ - 	H	I	143-145	ZnCl ₂
3	1	H	-CONH- 	-CH ₃	-CH ₂ - 	H	I	167-168	ZnCl ₂
4	1	H		-CH ₃	-CH ₂ - 	H	I	192-193	SnCl ₄
5	1	H	-CO- 	-CH ₃	-CH ₂ - 	H	I	123-124	ZnCl ₂
6	1	H	-COCH ₃	-CH ₃	-CH ₂ - 	Cl	II	96-98	HPF ₆
7	5	H	-CO-  -Cl	-CH ₃	-CH ₂ - 	H	I	101-103	ZnCl ₂
8	4	H	-CO- 	-CH ₃	-CH ₂ - 	Cl	II	130-131	ZnCl ₂
9	1	H	-CO- 	-CH ₃	-CH ₃	H	I	146-148	CdCl ₂

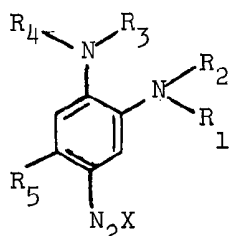
122777

14

Formel nr.	Eks. nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Frem- gangs- måte	T ^o C	Utskil- lelses- reagens
10	1	H	-CO-C ₆ H ₁₁			H	I	130-132	ZnCl ₂
11	3	H	-SO ₂ -C ₆ H ₁₁ -CH ₃			H	I	196-198	ZnCl ₂
12	2	H	-COCH ₃			Cl	II	211-212	HBFe ₄
13	1	H	-CO-C ₆ H ₁₁			Cl	II	218-220	HBFe ₄
14	2	H	-COCH ₃			-CH ₃	II	110-112	ZnCl ₂
15	1	H	-COCH ₃			-SC ₂ H ₅	III	148-150	HPFe ₆
16	3	H	-COCH ₃			-S-C ₆ H ₁₁ -CH ₃	III	192-193	HBFe ₄
17	1	H	-COOC ₂ H ₅			H	I	79-83	SnCl ₄
18	2					H	I	223-225	SnCl ₄

P a t e n t k r a v .

Fremgangsmåte til fremstilling av diazotypikopier med røde linjer ved billedmessig belysning av enkomponent-diazotypi-materiale og etterfølgende fremkalling med en fremkalleroppløsning som med vanlig enkomponent-diazotypimateriale som f.eks. inneholder 4-(N-alkyl-N-benzyl)amino-benzol-diazoforbindelser som lysfølsomt stoff, gir kopier med blå linjer, idet materialet som lysfølsomt stoff inneholder en diazoforbindelse med den generelle formel



A

hvor

R_3 betyr en lavere alkylgruppe og

R_4 betyr en lavere alkyl- eller aralkylgruppe eller

R_3 og R_4 danner sammen med nitrogenatomet, hvortil de er bundet, en 6-leddet heterocyklisk rest som ytterligere heteroatom eventuelt kan inneholde oksygen,

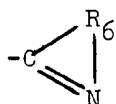
R_5 betyr hydrogen, halogen, en lavere alkylgruppe, en alkylmerkaptogruppe eller en arylmerkaptogruppe og

X betyr diazoforbindelsens anion,

karakterisert ved at man anvender en diazoniumforbindelse hvor enten

R_1 betyr hydrogen, og

R_2 betyr en acylrest, en karbonamidrest eller en rest med strukturen



hvor

R_6 betyr en rest som sammen med N- og C-atomet danner et 6-leddet heterocyklisk radikal som eventuelt som ytterligere heteroatomer kan inneholde nitrogen, eller

R_1 og R_2 danner sammen gruppen $R_7-\text{C}(=\text{O})-$, hvor

R_7 betyr en rest som sammen med N- og C-atomet danner et 5-leddet heterocyklisk radikal, som eventuelt som ytterligere heteroatomer

122777

16

kan inneholde nitrogen-, oksygen- eller svovelatom, og at man fremkaller dette kopieringsmateriale etter billedmessig belysning med en fremkalleroppløsning som som koplingskomponenter inneholder en eller flere som blåkopplere i og for seg kjente forbindelser som er 2,3-dihydroksynaftalin eller amider av 2-hydroksy-3-naftosyre.

Anførte publikasjoner:

U.S.patent nr. 3.164.469

Belgisk patent nr. 643.153, 649.392