

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 121820

Int. Cl. G 03 c 1/58 Kl. 57b-1/58

Patentsøknad nr. 2789/68 Inngitt 13.VII 1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.II 1969

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 13.IV 1971

Prioritet begjært fra: 31.VII-67 Tyskland,
nr. K 62.989.

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

Oppfinner: Herbert Rauhut,
Am Hohen Stein 6, 6202 Wiesbaden-Biebrich, Tyskland.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S.

Tokomponent-diazotypmateriale.

Oppfinnelsen vedrører et tokomponent diazotypmateriale som gir kopier med sorte linjer.

I diazotypien kombineres for fremstilling av sorttegnende kopieringsmaterialer, hvorfra det vanligvis også lar seg fremstille ytterligere kopier, såkalte blåkopplere og gulkopplere på egnet måte.

Som gulkopler for innstilling av sortkombinasjonen er det f.eks. kjent aceteddiksyreamider som gir fargestoffer med meget god ultrafiolett absorpsjon og derfor også er godt egnet for mellom-original-materialer. De har imidlertid den ulempe at hermed fremstilte tokomponentmaterialer har en forholdsvis liten lagringsevne, hvilket man på grunnlag av bestående teorier tilskriver deres meget høye koplingshastighet.

121820

2

I US-patent nr. 2.537.001 ble det som gulkopler for sortinnstilling foreslått cyanacetamider, som har en noe mindre kopplingshastighet og følgelig en noe bedre holdbarhet i tokomponent-sjiktene. Kopplingshastigheten av noen av disse forbindelser kommer meget nær denne for de vanligste blåkomponenter, f.eks. av 2-hydroksy-3-naftosyreamid, således at de herav og på grunn av deres hertil gunstige fargetone med disse blåkopplere lar seg kombinere til materialer som gir meget god nøytral sorttone.

Noen av disse kopplere, f.eks. cyanacetamidet, gir imidlertid fargestoffer som er meget følsomme mot pH-forandringer. Allerede ved kopienes lagring under normale betingelser forandrer fargetonen seg tydelig. En stor del av de i nevnte patent omtalte forbindelser er dessuten for tungt oppløselig for anvendelsen i vandige belegningsoppløsninger.

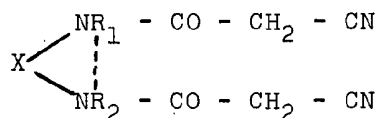
Andre igjen har den ulempe at ved lengere lagring, spesielt ved høyere temperaturer, starter det en forskyvning av kopplingsfargetonen av det med disse fremstilte materialer fra sort mot blått. Denne foreteelse er sannsynligvis å tilbakeføre til en "utvandring" av gulkopleren fra det lysfølsomme sjikt.

Det er videre foreslått ytterligere cyanacetamider, f.eks. bis-(cyanacetyl-amino)-etan, til fremstilling av gule kopier, f.eks. av mellomoriginaler ("Fiat Final Report 813.2").

Det er oppfinnelsens oppgave å finne et diazotypi-materiale til fremstilling av sorte kopier som ikke har de angitte ulemper.

Oppfinnelsen går ut fra et tokomponent-diazotypi-materiale som i det lysfølsomme sjikt inneholder en diazoniumforbindelse av typen ensidig diazotert p-fenylendiamin og som kopplingskomponenter minst en kopplingskomponent som danner et blått fargestoff og minst et cyansyreamid.

Oppfinnelsens gjenstand er et slikt materiale som inneholder et bis-cyaneddiksyreamid med den generelle formel



hvor

X betyr en alkylengruppe eller hydroksyalkylengruppe med 2-8 C-atomer, som kan være avbrutt med et oksygen-, svovel- eller aminonitrogenatom eller med en benzenkjerne, og

R_1 og R_2 betyr hydrogen eller alkylrester med 1-4 C-atomer som eventuelt er forbundet med hverandre.

Som heteroatom i den av X dannede alkylenkjede foretrekkes nitrogen som også kan være tertiært eller kvaternært.

For å sikre en tilfredsstillende vannoppløselighet foretrekkes forbindelsene hvori X er en kortere alkylenkjede, f.eks. en etylen- eller propylengruppe. Lengere alkylenkjeder skal fortrinnsvis være avbrutt med vannoppløseliggjørende heteroatomer eller inneholde vannoppløseliggjørende substituenten. Som eksempel 1 viser kan man imidlertid også anvende forbindelser med lengere uavbrutte alkylenkjeder når man foretar belegningen fra en oppløsning i en blanding i vann og organiske oppløsningsmidler. For denne anvendelse er det også egnet forbindelser hvis alkylenkjede er avbrutt med en benzenring, imidlertid bør benzenringen fortrinnsvis inneholde vannoppløseliggjørende grupper, som hydroksy- eller sulfonsyregrupper.

Forbindelsene hvori R er et hydrogenatom foretrekkes for tiden, fordi deres fremstilling er spesielt enkel. Det er også egnet forbindelser med R_1 og/eller R_2 = alkyl for anvendelsen ifølge oppfinnelsen, idet R_1 og R_2 kan være forbundet med hverandre til å utgjøre en alkylengruppe.

De med de ifølge oppfinnelsen anvendte forbindelser dannede azofargestoffer avdekker meget godt mot ultrafiolett lys og er ufølsomme mot pH-verdiforandring. Forbindelsene kommer tydeligvis i deres koplingshastighet nærmest de vanlige blåkopplere, f.eks. 2-hydroksy-3-naftosyreamid, av alle kjente gulkopplere, således at de sammen med blåkoplerne gir sorttoner som verken i hel- eller i mellomtoner viser en avvikelse fra nøytral sort resp. grått. Heller ikke etter lengere lagring av det ubelyste materiale opptrer det noen forskyvning av koplingsfargetonen mot blått. Det er videre bemerkelsesverdig at diazotypmaterialene ifølge oppfinnelsen på tross av deres relativt høye koplingshastighet har en meget god lagringsevne. Dette er spesielt overraskende da man tidligere antok at disse to egenskaper utelukket hverandre gjensidig.

Forbindelsene som anvendes ifølge oppfinnelsen har den ytterligere viktige fordel at de med høylysfølsomme diazoforbindelser, dvs. slike som i benzenringen i 2- og 5-stilling inneholder alkoksygrupper og også med normalt lysfølsomme forbindelser, som ikke inneholder slike substituenten, gir omtrent samme koplingsfargetone. Dette forhold er for så vidt overraskende, da de fleste koplingskomponenter med begge typer av diazoforbindelser gir tydelig

forskjellige fargetoner, idet for det meste de er dårligere som fåes med den spesielt foretrukkede høylysfølsomme type. Således gir f.eks. det ofte som gulkopler anvendte resorcinol med de nevnte høylysfølsomme forbindelser sterkt rødaktig fargetone, som ikke er egnet for innstilling av sort fargetone.

Av gulkoplerne som anvendes ifølge oppfinnelsen er den enkleste representant, hvori X er en etylengruppe, kjent (Fiat Final Report 813.2). De øvrige forbindelser fremstilles analogt som denne forbindelse fra det tilsvarende diamin og cyaneddiksyremetyl- eller -etyler. Fremstillingen av en av disse forbindelser omtales i eksempel 2.

Følgende eksempler forklarer fremstillingen av diazotypimaterialet ifølge oppfinnelsen. De kan selvsagt modifiseres betraktelig uten å gå ut over oppfinnelsens ramme.

Eksempel 1.

Lyskopieringsråpapir som var utstyrt med et forstrøk av kolloidal kiselsyre og polyvinylacetat, ble på den forbehandlede side bestrøket med en oppløsning som i 100 ml vann inneholdt

- 4,0 g vinsyre
- 3,0 g tiourinstoff
- 1,0 ml iseddik
- 1,0 g 2-hydroksy-3-naftosyre-(β -aminoetyl)-amid, hydroklorid
- 1,0 g 1,2-bis-(cyanacetylamino)etan
- 2,0 g 1-diazo-4-morfolino-2,5-dietoksy-benzol, sinkklorid-dobbeltsalt.

Etter tørkningen ble det belyst billedmessig og fremkalt med ammoniakk. Det ble dannet sorte bilder med gråe halvtoner på hvit bakgrunn.

Like gode resultater får man når man istedenfor 1,2-bis-(cyanacetylamino)etan anvender 1,4-bis-(cyanacetylamino)butan (smp. $156-157^{\circ}\text{C}$), 1,6-bis-(cyanetylamino)heksan (smp. 150°C), 1,2-bis-(cyanacetylamino)propan (smp. 157°C).

Eksempel 2.

150 μ tykke celluloseacetatfolier sensibiliseres med følgende oppløsning

- 30 ml vann
- 3 g sulfosalicylsyre
- 2,7 g tiourinstoff

1,9 g 2-hydroksy-3-naftosyre-dietanolamid
 2,0 g bis-(cyanacetyl aminoetyl)-amin, hydroklorid
 2,5 ml maursyre
 45 ml isopropanol
 5 g 1-diazo-4-morfolino-2,5-dietoksybenzen som tetrafluoroborat.

Etter tørkning ble det sensibiliserte materiale belyst billedmessig under et forbilde og fremkalt med ammoniakk. Man får sorte bilder av meget god dekk-kraft på god transparent bakgrunn.

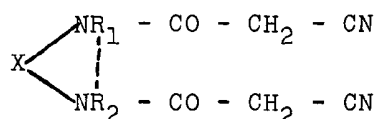
Like gode resultater ble oppnådd når det som bærer ble anvendt en folie av polyetylentereftalat som på den ene side var utstyrt med et på egnet måte forankret lakkovertrekk av cellulose-ester, f.eks. celluloseacetatpropionat.

Det i dette eksempel anvendte bis-(cyanacetyl aminoetyl)-amin ble fremstilt på følgende måte:

99 g cyaneddiksyremetylester ble oppløst i 250 ml metanol. Under omrøring ble det ved temperaturer inntil 40°C til-dryppet 52 g bis-(β-aminoetyl)amin og blandingen deretter omrørt i 1 time ved 40°C. Til den varme oppløsning ble det satt 50 ml konsentrert saltsyre. Etter avkjøling utkrystalliserte 99 g bis-(cyanacetyl aminoetyl)-amin som hydroklorid. Smeltepunktet var 192°C.

P a t e n t k r a v .

Tokomponent-diazotypmateriale for fremstilling av sort-tegnende kopieringsmaterialer som i det lysfølsomme sjikt inneholder en diazoniumforbindelse av typen ensidig diazotert p-fenylendiamin og som koplingskomponenter minst en koplingskomponent som danner en blå fargetone og minst et cyaneddiksyreamid, k a r a k t e r i s e r t ved at det som gulkopler inneholder et bis-cyaneddiksyreamid med den generelle formel



hvor

X betyr en alkylen- eller hydroksyalkylengruppe med 2-8 C-atomer, som kan være avbrutt med oksygen-, svovel- eller aminonitrogen-atomer eller med en benzenkjerne, og

R₁ og R₂ betyr hydrogen eller alkylrester med 1-4 C-atomer, som eventuelt er forbundet med hverandre og utgjør da en alkylengruppe.

Anførte publikasjoner: -