



(12) Wirtschaftspatent

(19) **DD** (11) **250 788 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) G 03 C 1/58

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C / 292 041 6

(22) 02.07.86

(44) 21.10.87

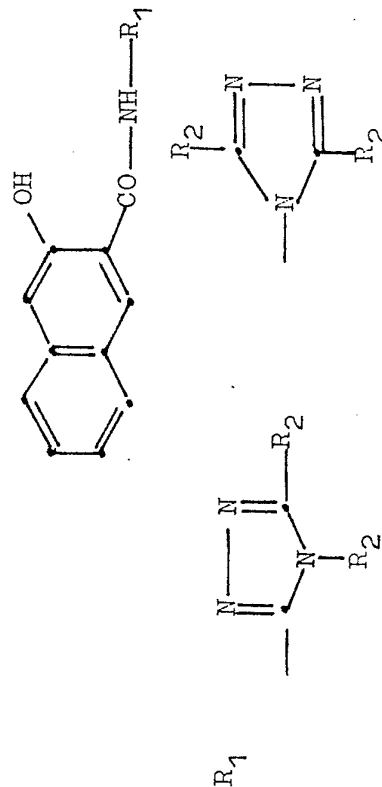
(71) VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, Wolfen 1, 4440, DD

(72) Marx, Jörg, Dr. Dipl.-Chem.; Schwarz, Simona; Böckelmann, Jürgen, Dipl.-Chem.; Mustroph, Heinz, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Diazotypiematerial

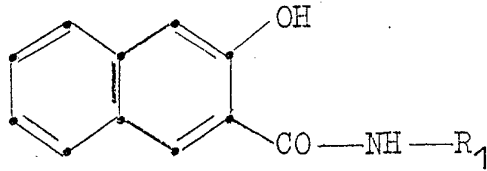
(57) Die Erfindung betrifft ein Diazotypiematerial zur Informationsaufzeichnung. Ziel und Aufgabe bestehen in der Bereitstellung eines Materials mit verbesserten Farbtönen durch Verwendung von Kupplern, die mit der Diazokomponente neutralbläue Farbstoffe ergeben, ohne daß sie selbst farbig sind. Erfindungsgemäß enthält das Material 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-1',2',4'-triazoloamide der Formel

$R_2$  gleich oder verschieden 4, Alkyl mit 1–18 c-Atomen, Alkyl mit 7–24 c-Atomen, gegebenenfalls substituiert.  
Formel

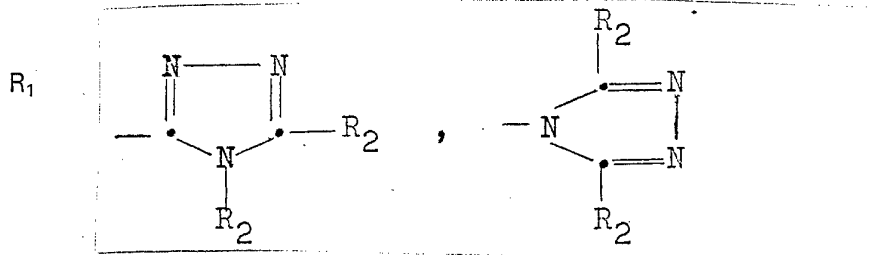


**Erfindungsanspruch:**

Diazotypiematerial, bestehend aus Unterlage, Bindemittel, Diazoniumsalz, Kuppler und gegebenenfalls weiteren Zusätzen, **gekennzeichnet dadurch**, daß es als Kuppler 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-1',2',4'-triazoloamide der allgemeinen Formel



in der



R<sub>2</sub> gleich oder verschieden Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert, Aralkyl mit 7 bis 24 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert bedeuten, enthält.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Diazotypiematerial zur Aufzeichnung von Informationen.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Diazotypiematerialien bestehen im allgemeinen aus lichtempfindlichen Diazoniumsalzen, die an den unbelichteten Stellen mit Kupplern unter dem Einfluß von Basen zu Bildfarbstoffen reagieren.

Bei der Entwicklung solcher Materialien kann man in Abhängigkeit von der Kupplerstruktur eine große Anzahl verschiedener Farbtöne erzeugen. So zum Beispiel gelbe mit Acetoacetaminen (DE-OS 1923115), rote bis purpurne mit 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-5 (US-PS 3824101) oder 1,2,4-Triazoliumsalzen (DD WP 205549). Geeignete Kuppler für blaue Farbtöne sind beispielsweise 2,3-Dihydroxynaphthalen (DR-PS 676899) oder Derivate der 2-Hydroxy-3-naphthoesäure, diese neigen zur Rotstichigkeit. Besonders reine Blautöne erhält man mit 2-Hydroxy-3-naphthoesäurederivaten, die aus der Umsetzung der Naphthoesäure mit Nitroanilinen zu synthetisieren sind, wie 4-Nitroanilin (DR-PS 264527), 3-Nitroanilin (DR PS 258654) oder 3-Nitro-6-methoxyanilin (DD-WP 154458).

Materialien mit derartigen Kupplern weisen jedoch an den belichteten Stellen einen leichten Gelbschleier auf, für den die Nitrogruppen verantwortlich sind.

Blaue und blaugrüne Bildfarbstoffe werden ebenfalls erhalten, wenn als Kuppler heterocyclische Hydrazoneverbindungen mit einem in  $\alpha$ -Stellung zur Hydrazongruppe befindlichen heterocyclischen Stickstoff und gleichzeitig Nickel-, Kupfer- oder Cobaltverbindungen organischer Carbonsäuren (DD WP 206003) oder Nickel-II-Salze aromatischer Sulfonsäuren (DD WP 251386, JP 60131534) eingesetzt werden.

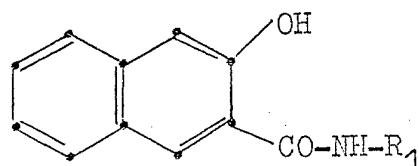
Nachteilig ist hier die Notwendigkeit der zusätzlichen Einbringung der Metallsalze, die zu einer hohen Schichtbelastung führen. Außerdem sind als Blaukuppler Oxybenztriazole (DR PS 83869) und 3-(2'-Benzimidazolyl)-2-naphthole (DD WPG 03 C/287678.1) beschrieben, die Synthesen, z. T. unter Inertgas, sind relativ aufwendig.

**Ziel der Erfindung**

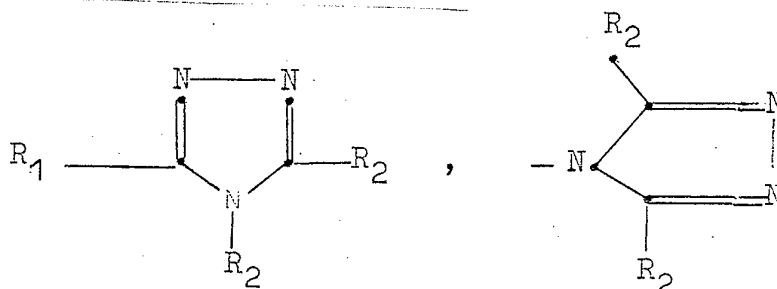
Ziel der Erfindung ist es, ein Diazotypiematerial mit verbesserten Farbtönen herzustellen.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Die in der Diazotypie bekannten Blaukuppler bilden nach der Kupplung mit 4-Aminobenzendiazoniumionen Farbstoffe, die entweder ein rotstichiges Blau ergeben oder sie ergeben ein neutrales Blau, weisen aber an den belichteten Stellen aufgrund ihrer Eigenfarbe einen leichten Gelbschleier auf. Aufgabe der Erfindung ist es nun, Kuppler zu finden, die mit der Diazokomponente neutralblaue Farbstoffe liefern, ohne daß die Kuppler selbst farbig sind. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem das Diazotypiematerial, bestehend aus Unterlage, Bindemittel, Diazoniumsalz, Kuppler und gegebenenfalls weiteren Zusätzen als Kuppler 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-1',2',4'-triazoloamide der allgemeinen Formel

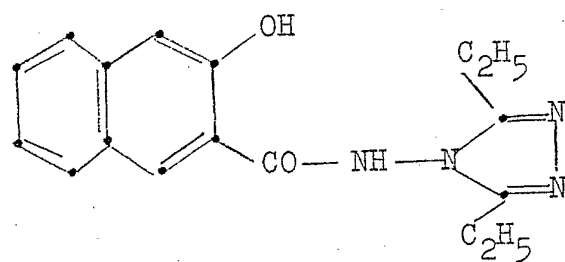
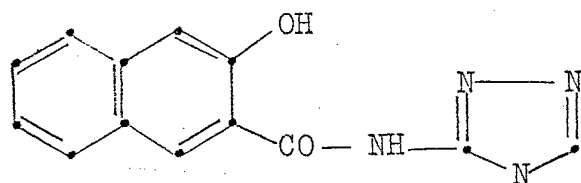
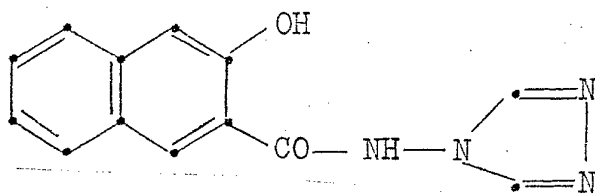


in der



R<sub>2</sub> gleich oder verschieden Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert, Aralkyl mit 7 bis 24 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert bedeuten, enthält.

Erfindungsgemäße Blaukuppler können z. B. die folgenden Verbindungen sein:



Das erfindungsgemäße Material wird hergestellt, indem man auf eine Unterlage aus z. B. Glas, Papier, Polyethylenterephthalat, Acetylcellulose, ein Diazosystem, bestehend aus bekannten Bindemitteln wie z. B. Celluloseacetat, Polyvinylalkohol, 4-Aminobenzendiazoniumsalze als Diazoverbindungen, den erfindungsgemäßen Kupplern, gegebenenfalls weiteren Kupplern, wie Acetoacetamide, 2-Naphthol oder Resorzin aufbringt. Darüber kann das Material noch Zusätze wie Weichmacher, Ausbleichinhibitoren und Entwicklungsbeschleuniger enthalten.

### Ausführungsbeispiele

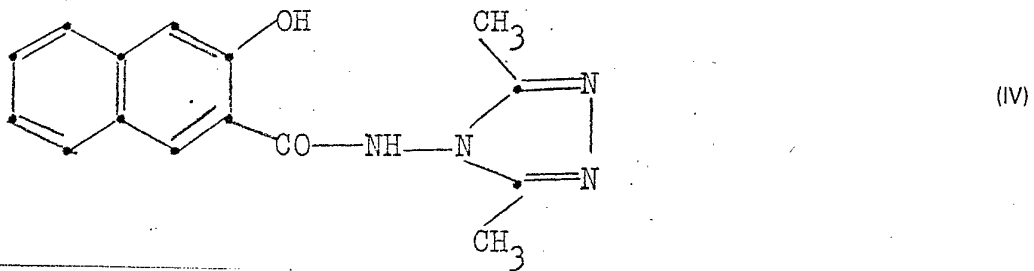
#### Beispiel 1: Synthese des Kupplers I

0,05 Mol (9,41 g) 2-Hydroxy-3-naphthoesäure werden langsam zu 50 ml Dimethylformamid (DMF) gegeben. Man erhitzt auf 60°C, gibt 4 ml Thionylchlorid zu dieser Lösung und hält die Temperatur 4 Stunden bei 70-80°C. Bei dieser Temperatur gibt man dann 0,05 Mol (4,2 g) 4-Aminotriazol-(1,2,4), gelöst in 40 ml DMF dazu. Man hält noch 2 Stunden die 70-80°C, läßt dann abkühlen und gießt auf Eis.

Es fällt ein hellgelbes Produkt aus, welches nach dem Absaugen durch Kochen in Wasser oder Waschen in 10%iger Sodalösung vom Rest unumgesetzter Naphthoesäure gereinigt wird. Der Kuppler I schmilzt bei 207-207°C, die Ausbeute beträgt 70%.

**Beispiel 2: Synthese des Kupplers III**

Die Herstellung verläuft analog Beispiel 1, statt der 0,05 Mol 4-Aminotriazol-(1,2,4) wird die äquimolare Menge 4-Amino-diethyltriazol-(1,2,4) eingesetzt. In 60%iger Ausbeute wird der Kuppler III erhalten, der Schmelzpunkt beträgt 208–210°C. Setzt man statt des 4-Amino-3,5-diethyltriazols-(1,2,4) die Dimethylverbindung ein, erhält man in 52%iger Ausbeute den folgenden Kuppler (F<sub>p</sub> = 210–214°C):



**Beispiel 3:**

In 1000 ml einer 7,5%igen Celluloseacetatlösung in Methylenchlorid/Methanol, die auf 10–15m<sup>2</sup> Fläche vergossen wird und einen transparenten Film ergibt, wird folgendes Diazosystem eingebracht:

10,2g Kuppler I

8g 2,5-Diethoxy-4-morpholinobenzendiazoniumtetrafluorborat

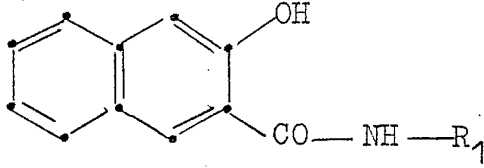
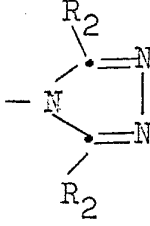
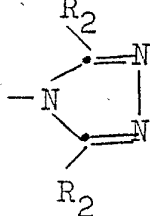
2g 4-Toluensulfonsäure

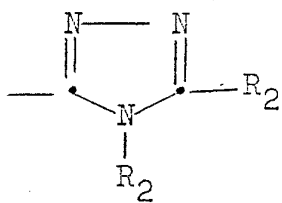
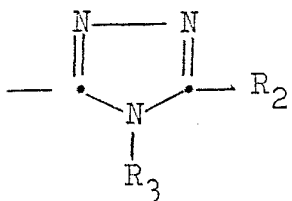
Nach bildmäßiger Belichtung mit dem Licht einer Quecksilberdampf Lampe und Entwicklung durch Ammoniak erhält man ein brillantes blaues positives Abbild der Vorlage. Das Absorptionsmaximum des blauen Bildfarbstoffes befindet sich bei 590 nm.

**Beispiel 4**

Die Durchführung entspricht dem Beispiel 1. Anstelle des verwendeten Kupplers wird die äquimolare Menge der Kuppler entsprechend Tabelle 1 eingesetzt. Nach bildmäßiger Belichtung und Entwicklung erhält man brillante blaue positive Abbilder der Vorlage.

Tabelle 1

Kuppler	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	λ <sub>max</sub> /nm
				
		CH <sub>3</sub>		588
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		586

$R_1$	$R_2$	$R_3$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$
	H		593
	$\text{CH}_3$	H	590

**Beispiel 5:**

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

30 g Kuppler II

25 g 4-Diethylaminobenzendiazoniumtetrachlorozinkat

5 g Sulfosalicylsäure

Nach bildmäßiger Belichtung mit dem Licht einer Quecksilberdampflampe und Entwicklung durch Baden in einer wäßrigen Lösung aus Natriumcarbonat und Ammoniumchlorid bei einem pH-Wert von 9,5 erhält man ein brillantes blaues positives Abbild der Vorlage mit einem  $\lambda_{\max} = 602\ \text{nm}$ .

**Beispiel 6:**

Die Durchführung entspricht dem Beispiel 5. Anstelle des verwendeten Diazoniumsalzes wird die äquimolare Menge anderer Diazoniumsalze entsprechend Tabelle 2 eingesetzt. Nach bildmäßiger Belichtung und Entwicklung erhält man brillante blaue bis blaugüne Abbilder der Vorlage.

Tabelle 2

Diazoniumsalz als Tetrafluorborat	$\lambda_{\max}/\text{nm}$
4-Dimethylaminobenzendiazoniumsalz	590
3-Chlor-4-piperidinobenzendiazoniumsalz	585
2,5-Diethoxy-4-pyrrolidinobenzendiazoniumsalz	636

**Beispiel 7:**

In 1000 ml einer 7,5%igen Cellulosepropionatlösung in Methylenchlorid/Methanol, die auf 10 bis  $15\ \text{m}^2$  Transparentpapier vergossen wird und einen transparenten Film ergibt, bringt man folgendes Diazosystem ein:

11 g Kuppler III

3,5 g Acetoacetanilid

9,5 g 4-Diethylaminobenzendiazoniumtetrachlorozinkat

2,0 g 4-Toluensulfonsäure

4,0 g Thioharnstoff

Nach bildmäßiger Belichtung mit dem Licht einer Quecksilberdampflampe und Entwicklung durch trockenes Ammoniakgas unter einem Ammoniakdruck von 20 at erhält man ein annähernd neutralgraues Abbild der Vorlage.

**Beispiel 8:**

Ersetzt man in einem Diazotypiematerial entsprechend Beispiel 7 das 4-Diethylaminobenzendiazoniumtetrachlorozinkat durch die äquimolare Menge 2,5-Diethoxy-4-pyrrolidinobenzendiazoniumtetrafluorborat, erhält man nach der Entwicklung ein grünes Abbild der Vorlage.

**Beispiel 9:**

Einkomponentensystem

In 1000 ml einer 7,5%igen Celluloseacetatlösung in Methylenchlorid/Methanol werden 8,2 g 2,5-Dibutoxy-4-morpholinobenzendiazoniumtetrachlorozinkat und 0,8 g 4-Toluensulfonsäure gelöst und auf  $10\text{--}15\ \text{m}^2$

Polyethylenterephthalatunterlage vergossen und getrocknet. Man erhält einen transparenten gelben Film. Nach bildmäßiger Belichtung mit dem Licht einer Quecksilberdampflampe wird der Film in einer Lösung entwickelt, die folgende Zusammensetzung aufweist:

1000ml Wasser  
40g Natriumcarbonat  
15g Ammoniumchlorid  
28g Kuppler I

Man erhält ein blaues positives Abbild der Vorlage.

---