

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 118 086
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84101944.1

(51) Int. Cl.³: G 03 C 1/60

(22) Anmeldetag: 24.02.84

(30) Priorität: 02.03.83 DE 3307364

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.09.84 Patentblatt 84/37

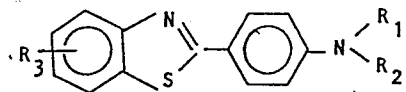
(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: Scheler, Siegfried, Dr.
Stormstrasse 5
D-6200 Wiesbaden(DE)

(54) Zweikomponenten-Diazotypiematerial.

(57) Die Erfindung betrifft ein Zweikomponenten-Diazotypiematerial aus einem Schichtträger und einer oder mehreren lichtempfindlichen Schichten, von denen jede mindestens ein lichtempfindliches Diazoniumsalz, eine Kupplungskomponente und einen sauren Stabilisator enthält, und mindestens in einer Schicht eine Verbindung enthalten ist, die im ultravioletten Spektralbereich Licht absorbiert. Die Licht absorbierende Verbindung ist als Farbsalz vorhanden und wird bei Einwirkung eines alkalischen Mediums in ihre Leuco-Base umgewandelt. Ihre Absorptionsfähigkeit für die Strahlung in dem langwelligen ultravioletten und kurzwelligen sichtbaren Spektralbereich verliert sie dabei teilweise oder vollständig. Die Licht absorbierende Verbindung ist ein Benzthiazol, insbesondere nach der allgemeinen Formel



in der

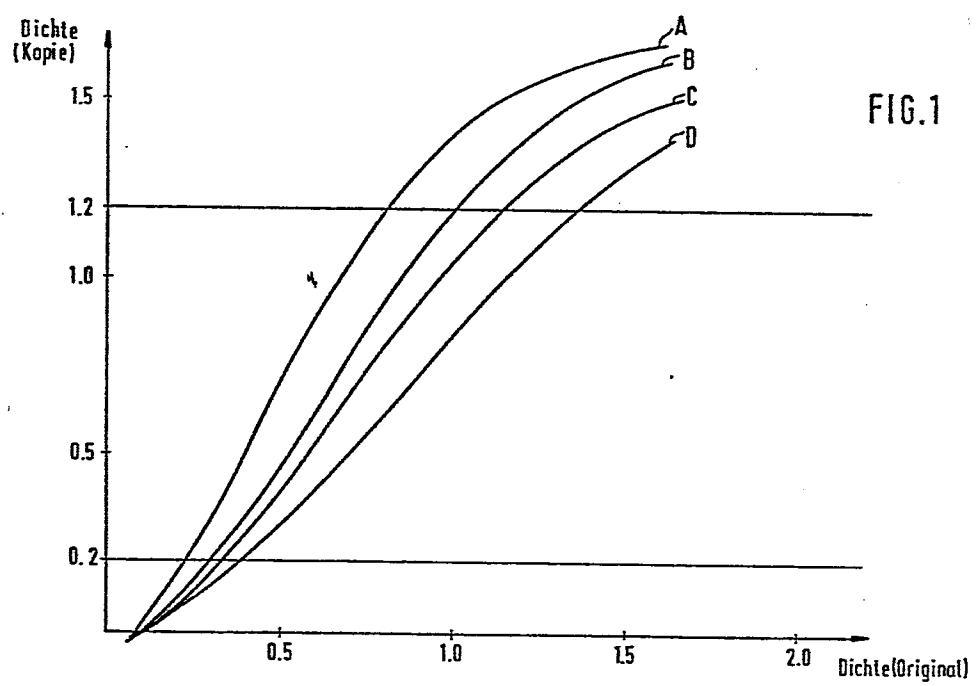
R₁ = Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl,

R₂ = Wasserstoff oder ein gegebenenfalls substituierter
Alkyl-, Aralkyl-, Aryl-, Pyridylalkyl-, Carbalkyl-, Carboxyalkyl-,
Carboxyaryl-, Carbamoyl- oder Sulfamoylrest oder

R₁ und R₂ = Glieder eines heterocyclischen Restes undR₃ = Wasserstoff oder Alkyl bedeuten.

EP 0 118 086 A2

/...



- 1 -

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

83/K 014

20. Februar 1984
WLK-Dr.S.-gv

ZWEIKOMPONENTEN-DIAZOTYPIEMATERIAL

Die Erfindung betrifft ein Zweikomponenten-Diazotypie-
5 material aus einem Schichtträger und einer oder mehreren lichtempfindlichen Schichten, von denen jede mindestens ein lichtempfindliches Diazoniumsalz, eine Kupplungskomponente und einen sauren Stabilisator enthält, und mindestens in einer Schicht eine Verbindung enthalten
10 ist, die im ultravioletten Spektralbereich Licht absorbiert.

Zweikomponenten-Diazotypiematerialien sind bekannt. Sie bestehen im wesentlichen aus einer Schicht mit mindestens
15 einem lichtempfindlichen Diazoniumsalz und mindestens einer Kupplungskomponente, die im alkalischen Medium mit dem Diazoniumsalz unter Bildung eines Azofarbstoffes kuppelt. Die lichtempfindliche Schicht von Diazotypiematerialien kann aus einer oder aus mehreren Schichten
20 bestehen, wobei jede Schicht mindestens ein Diazoniumsalz und mindestens eine Kupplungskomponente enthält. Außerdem enthalten sie in der Regel weitere Zusätze, wie zum Beispiel Säurestabilisatoren zur Verhinderung einer vorzeitigen Farbstoffkupplung, Thioharnstoff zur Verbesserung
25 des Bildhintergrundes, sterisch gehinderte Phenole zur Erhöhung der Lichtechtheit der Azofarbstoffe und andere in der Diazotypie übliche Zusätze.

Diazotypiematerialien besitzen eine sehr steile Gradation
30 und liefern deshalb Kopien mit sehr hohem Kontrast. Sie

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 -

eignen sich deshalb besonders gut zur Verbesserung von Reproduktionen, zum Beispiel Strichzeichnungen, Buchkopien und anderen großflächigen Schwarzweiß-Kopien, wie beispielsweise Halbton-Rasterbildern, da bei der bildmässigen Belichtung das Diazoniumsalz in den von der aktinischen Strahlung getroffenen Bezirken im allgemeinen vollständig zerstört wird. Aufgrund dieser Eigenschaft eignen sich Diazotypiematerialien normalerweise nicht für die Reproduktion von Halbton-Originalen, da sie Einzelheiten in den hellen Bildbezirken nicht tonwertrichtig wiedergeben.

Um das Reproduktionsvermögen solcher Diazotypiematerialien für Halbton-Originale zu verbessern, ist es bereits bekannt, mehrere Diazoniumsalze unterschiedlicher Lichtempfindlichkeit zu verwenden (GB-PS 726 755). Die stärker lichtempfindliche Diazoniumverbindung wird rascher zersetzt, so daß der Kontrast in den Bildbezirken mit hoher Dichte verstärkt wird.

Die weniger lichtempfindliche Diazoniumverbindung bleibt länger unzersetzt, wodurch der Kontrast in den Bildbezirken mit geringerer Dichte abgeschwächt wird. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß die verwendeten Diazoniumsalzpaare mit unterschiedlichen Lichtempfindlichkeiten auch Farbstoffe mit unterschiedlichen Farbtönungen bilden und außerdem mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten kuppeln. Dies führt zur Bildung eines Farbtonbildes, in dem bei hoher Dichte ein anderer Farbton erzeugt wird als bei geringer Dichte ("Zwietönigkeit"). Ein weiterer Nachteil ist, daß die Kopierge-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

schwindigkeit infolge der Anwesenheit des weniger lichtempfindlichen Diazoniumsalzes nachteilig beeinflusst wird.

Es ist auch bekannt, der lichtempfindlichen Schicht einen
5 gelben Farbstoff zuzusetzen, um die sensitometrischen
Eigenschaften des daraus hergestellten Diazopypiematerials insgesamt weicher zu machen, d.h. die Gradation zu verflachen. Nachteilig hierbei ist, daß zur Kontrastabschwächung eine beträchtliche Menge an gelbem Farbstoff
10 erforderlich ist. Die benötigte Farbstoffmenge reduziert die Kopiergeschwindigkeit und führt außerdem zu einer deutlichen Verminderung des Gesamtkontrastes der Kopie.

Aus den deutschen Patentschriften 12 04 069 (entsprechend GB-PS 871,216) und 12 63 505 (entsprechend US-PS
15 3,365,296) sind Diazotypiematerialien bekannt, mit denen es möglich ist, Halbtonoriginale nahezu tonwertrichtig zu reproduzieren. Das Diazotypiematerial gemäß DE-PS 12 04 069 ist mehrschichtig aufgebaut, wobei eine dieser
20 Schichten eine UV-Licht absorbierende Schicht darstellt. Das in der DE-PS 12 63 505 beschriebene Diazotypiematerial ist nur aus einer Schicht aufgebaut, die neben dem Diazoniumsalz und der Kupplungskomponente eine ultraviolette Licht absorbierende Verbindung enthält, die
25 Strahlung im Spektralbereich von 300 bis 460 nm wirksam absorbiert und durch aktinische Strahlung so verändert wird, daß sie die Strahlung in diesem Spektralbereich nicht mehr absorbieren kann. Nachteil dieser Diazotypiematerialien ist, daß die ultraviolette Licht absorbierenden Verbindungen die hellen Bildbezirke in uner-
30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 4 -

wünschter Weise verfärben, da sie bei Einwirkung von Licht entweder nicht oder nur unvollständig zersetzt werden und somit auch noch in der fertigen Kopie enthalten sind. Außerdem ist durch die Anwesenheit der ultraviolet-
5 tes Licht absorbierenden Verbindung in der entwickelten Kopie das Bild außerordentlich undurchlässig gegenüber ultravioletter Strahlung, was zu unerwünscht langen Belichtungszeiten bei der Verwendung als Zwischenoriginal führt.

10

Aus DE-PS 20 35 392 (entsprechend US-PS 3,679,415) ist ein Diazotypiematerial zur Reproduktion von Halbtonoriginalen bekannt, das als ultraviolettes Licht absorbierende Verbindung ein spezielles, im alkalischen
15 Medium vollständig ausbleichbares Pyrylium- oder Thiapyryliumsalz enthält und eine relativ breite Belichtungstoleranz und kaum Verfärbungen in den hellen Bildbezirken besitzt. Das Material besteht aus mehreren übereinander angeordneten lichtempfindlichen Schichten, von
20 denen jede mindestens ein Diazoniumsalz und mindestens eine Kupplungskomponente enthält und von denen mindestens eine dieser Schichten das im alkalischen Medium bleichbare Pyrylium- oder Thiapyryliumsalz als ultraviolettes Licht absorbierende Verbindung enthält. Die
25 Pyrylium- bzw. Thiapyryliumsalze erhält man beispielsweise aus Acetophenon und Benzaldehyd in 3 bzw. 4 verfahrenstechnisch sehr aufwendigen Reaktionsschritten in Ausbeuten von nur ca. 20 bis 30 %, bezogen auf die eingesetzten Ausgangsstoffe (K. Dimroth, Angew. Chem., 72, Jahrg. 1960, Nr. 10, Seite 331 - 342). Wegen der relativ
30

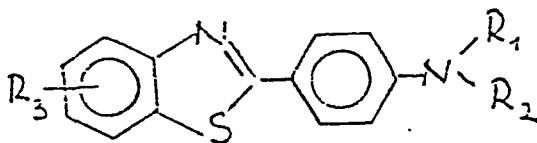
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 5 -

schwierigen Zugänglichkeit dieser Pyrylium- bzw. Thia-
pyryliumsalze sind der kommerziellen Verwertung eines
entsprechenden Diazotypiematerials Grenzen gesetzt.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Diazoty-
piematerial mit flacher Gradation zu schaffen, das sich
für die Reproduktion von Halbton-Originalen eignet, hoch-
wertige Halbton-Kopien ohne oder mit nur sehr schwacher
Hintergrundverfärbung liefert und von denen ohne größere
10 Einbußen an Kopiergeschwindigkeit weitere Kopien ohne
Qualitätsverluste angefertigt werden können. Das Material
sollte dabei verfahrenstechnisch einfach und kostengün-
stig hergestellt werden können.
- 15 Die Lösung der gestellten Aufgabe geht aus von einem
Zweikomponenten-Diazotypiematerial der eingangs beschrie-
benen Art, bei dem die Licht absorbierende Verbindung als
Farbsalz vorhanden ist und bei Einwirkung eines alkali-
schen Mediums in ihre Leuco-Base umgewandelt wird und
20 ihre Absorptionsfähigkeit für die Strahlung in dem lang-
welligen ultravioletten und kurzwelligen sichtbaren
Spektralbereich teilweise oder vollständig verliert.

- Vorzugsweise ist die Licht absorbierende Verbindung ein
25 Benzthiazol. Es ist insbesondere ein Benzthiazol der all-
gemeinen Formel



H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 6 -

worin

R_1 = Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl,

R_2 = Wasserstoff oder ein gegebenenfalls substitu-
ierter Alkyl-, Aralkyl-, Aryl-, Pyridylalkyl-,
5 Carbalkyl-, Carboxyalkyl-, Carboxyaryl-,
Carbamoyl- oder Sulfamoylrest oder

R_1 und R_2 = Glieder eines heterocyclischen Restes und

R_3 = Wasserstoff oder Alkyl

bedeuten.

10

Insbesondere sind

R_1 = Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
oder ein Aralkyl mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen,

R_2 = Wasserstoff oder ein durch Halogen, Amino-,
15 Mono- oder Dialkylamino-, Cyano-, Alkyl-, Al-
koxy- oder Alkylendioxy-Gruppen mit jeweils 1
bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest substitu-
ierter Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
Aralkylrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen,
20 oder Arylrest, ein Pyridylalkylrest mit 1 bis 4
Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, Carbalkyl-
rest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Carboxy-
alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Carboxy-
arylrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen,
25 Carbamoyl- oder Sulfamoylrest oder

R_1 und R_2 = zusammen mit dem Stickstoffatom, an das
sie gebunden sind, Glieder eines fünf- oder
sechsgliedrigen heterocyclischen Restes und

R_3 = Wasserstoff oder Alkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoff-
30 atomen.

11 24 00 00

0118086

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 7 -

Hierdurch wird erreicht, daß ein Zweikomponenten-Diazot-
typiematerial zur Verfügung gestellt werden kann, das
gegenüber den bekannten Diazotypiematerialien einen
flachen Gradationsverlauf zeigt, das qualitativ hochwer-
5 tige Reproduktionen von Halbton-Originalen liefert, die
keine oder nur eine sehr schwache Hintergrundverfärbung
zeigen, und das sich ohne größere Einbußen an Kopierge-
schwindigkeit sehr gut für die Anfertigung weiterer
Kopien eignet. Gegenüber den bekannten, im alkalischen
10 Medium bleichbaren, Pyrylium- oder Thiapyryliumsalzen
sind die Benzthiazol-Verbindungen gemäß der Erfindung
wesentlich einfacher und kostengünstiger herzustellen und
zu verarbeiten. Außerdem wird der ausbelichtete farblose
Hintergrund einer Filmkopie, die mit dem erfindungsge-
15 mäßigen Zweikomponenten-Diazotypiematerial hergestellt
wird, bei Einwirkung eines sauren Mediums, z.B. saure
Gase oder saure Lösungen, durch Rückbildung des Benz-
thiazol-Farbsalzes bathochrom nach gelb verschoben. Bei
einer auf diese Weise nachbehandelten Diazokopie ist das
20 Weiterduplizieren auf Diazomaterial sehr stark einge-
schränkt. Nicht weiterduplizierbare Filmkopien sind
besonders dann erwünscht, wenn von einem urheberrechtlich
geschützten Filmoriginal keine weitere Kopie, eine so-
genannte Raubkopie, angefertigt werden soll.

25

Beispiele für die im Diazotypiematerial gemäß der Erfin-
dung einsetzbaren, Licht im Bereich von etwa 320 bis 450
nm absorbierenden Verbindungen sind in der beigefügten
Formeltabelle zusammengestellt, wobei jeweils die dem
30 betreffenden Farbsalz zugrundeliegende Base ("Leuco-
Base") durch ihren Schmelzpunkt charakterisiert ist.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

Benzthiazol-Leuco-Basen sind bekannt und teilweise im Handel erhältlich. Sie können hergestellt werden durch Kondensation von R_3 -substituierten o-Amino-thiophenolen mit durch R_1 - und R_2 -substituierten p-Amino-benzaldehyden, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Oxydationsmittels [R.C. Elderfield, "Heterocyclic Compounds", Vol. 5, 508 ff oder H.P. Lankelma et al., J. Amer. Chem. Soc. 54, 379 (1932)]. Auch die Kondensation von o-Amino-thiophenolen mit R_1 - und R_2 -substituierten p-Amino-benzoesäuren nach L.C. Galatis, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1967 (1948) führt zu den Verbindungen der allgemeinen Formel (Verfahren A).

Die Verbindungen mit R_1 = Wasserstoff und R_2 = Carbalkyl, Carboxyalkyl, Carboxyaryl, Carbamoyl und Sulfamoyl erhält man zum Beispiel aus den durch R_3 -substituierten 2-(4'-Aminophenyl)-benzthiazol-Derivaten durch Carbalkylierung bzw. Carboxyalkylierung der primären Aminogruppe (Verfahren B).

Die Benzthiazol-Verbindungen der allgemeinen Formel mit R_1 = Wasserstoff und R_2 = gegebenenfalls substituiertem Aralkylrest erhält man durch Umsetzung der durch R_3 -substituierten 2-(4'-Aminophenyl)-benzthiazole mit gegebenenfalls substituierten Benzaldehyden zu den entsprechenden Azomethinen, die sehr leicht mit Natriumborant in polaren Lösungsmitteln zu den entsprechenden 2-(4'-Benzylaminophenyl)-benzthiazol-Derivaten hydriert werden können, [J.H. Billmann et al., J. Org. Chem. 22, 1068 (1957)], (Verfahren C).

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 9 -

- Einige der als erfindungsgemäß geeigneten Benzthiazol-Verbindungen sind in der DE-OS 23 33 378 genannt. Sie werden dort als chromogene Stoffe für druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien beschrieben, insbesondere für
- 5 Kopierpapiere, die auf der Blattoberfläche durch Druck aufbrechbare Mikrokapseln tragen. Die Kapseln enthalten eine Lösung des chromogenen Stoffes, der bei Freigabe aus den Kapseln mit einer sauren Substanz auf dem gleichen oder einem anderen Blatt unter Farbstoffbildung reagiert.
- 10 Es war nicht zu erwarten, daß man diese Leuco-Verbindungen ohne beschichtungs- und anwendungstechnische Nachteile in Diazotypie-Kompositionen einbauen und als lichtabsorbierende Verbindungen einsetzen konnte.
- 15 Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Synthese der erfindungsgemäßen Benzthiazol-Leuco-Verbindungen sind z.B. als 2-Amino-thiophenole: 2-Amino-thiophenol und 5-Methyl-2-amino-thiophenol; als 4-Amino-benzaldehyde: 4-Amino-benzaldehyd, 4-Dimethylamino-benzaldehyd, 4-Diethyl-
- 20 amino-benzaldehyd, 4-N-Methyl-N-benzylaminobenzaldehyd, 4-Dibenzylamino-benzaldehyd, 4-N-Methyl-N(2'-cyanoethylamino)-benzaldehyd und 4-N-Methyl-N(4'-methoxyphenylamino)-benzaldehyd.
- 25 Bei der Zubereitung der Diazotypiebeschichtungsmassen ist es nicht erforderlich, die Salze der Benzthiazole als solche in Substanz einzusetzen. Es ist vielmehr verfahrenstechnisch besonders einfach und preisgünstig, die Benzthiazol-Leuco-Verbindungen mit mittelstarken oder
- 30 starken anorganischen bzw. organischen Säuren erst bei

H O E C H S T A - K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 10 -

der Zubereitung der Diazotypiebeschichtungsmassen in der Sensibilisierungslösung in ihre Salze umzuwandeln.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform besitzt das
5 erfindungsgemäße Zweikomponenten-Diazotypiematerial nur eine lichtempfindliche Schicht, in der Diazoniumsalz, Kupplungskomponente und Benzthiazolverbindung vorhanden sind. Im Falle, daß mehrere lichtempfindliche Schichten vorliegen, ist vorzugsweise die Licht absorbierende Ver-
10 bindung in der zuletzt durchstrahlten lichtempfindlichen Schicht vorhanden.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung enthält das Zwei-
komponenten-Diazotypiematerial ein Gemisch aus einem im
15 Spektralbereich von 395 bis 420 nm absorbierenden Diazoniumsalz und aus einem im Spektralbereich von 365 bis 385 nm absorbierenden Diazoniumsalz.

Werden Diazoniumsalze eingesetzt, deren Absorption im
20 Spektralbereich von 395 bis 420 nm liegt, kommen vorteilhaft solche Benzthiazol-Verbindungen der allgemeinen Formel zur Anwendung, in der R_1 Wasserstoff und R_2 Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen substituiertes Alkyl, Aryl, Aralkyl oder
25 Pyridylalkyl bedeuten. Ein solches Diazoniumsalz ist vorzugsweise in mindestens einer der lichtempfindlichen Schichten vorhanden.

Geeignete Diazoniumsalze mit diesen spektralen Eigen-
30 schaften sind zum Beispiel 4-Aminobenzoldiazoniumsalze,

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 11 -

die in 3- oder in 2- und 5- bzw. in 2- und 3-Position
substituiert sind, wie 3-Methoxy-4-dimethylamino-benzol-
diazoniumsalz, 3-Methoxy-4-diethylamino-benzoldiazonium-
salz, 3-Methoxy-4-N-pyrrolidino-benzoldiazoniumsalz,
5 3-(n)-Butoxy-4-N-piperidino-benzoldiazoniumsalz, 2,5-Di-
methoxy-4-N-morpholino-benzoldiazoniumsalz, 2,5-Di-
ethoxy-4-N-morpholino-benzoldiazoniumsalz, 2,5-(n)-Di-
butoxy-4-N-morpholino-benzoldiazoniumsalz, 2,5-Diethoxy-
4-N-piperidino-benzoldiazoniumsalz, 2,5-(n)-Dibutoxy-
10 4-N(4'-methyl)piperazino-benzoldiazoniumsalz, 2-Methyl-
3-methoxy-4-dimethylamino-benzoldiazoniumsalz, 2-Methyl-
3-methoxy-4-N-morpholino-benzoldiazoniumsalz, 2-Chlor-
3-methoxy-4-dimethylamino-benzoldiazoniumsalz, 2,3-Di-
methoxy-4-dimethylamino-benzoldiazoniumsalz.

15

Werden hingegen Diazoniumsalze eingesetzt, deren Absorp-
tion im Spektralbereich von 365 bis 385 nm liegt, dann
sind besonders solche Benzthiazol-Verbindungen der allge-
meinen Formel bevorzugt, in der R₁ Wasserstoff oder Alkyl
20 und R₂ Carbalkyl, Carboxyalkyl, Carboxyaryl, Carbamoyl
oder Sulfamoyl bedeuten.

Geeignete Diazoniumverbindungen mit diesem Absorptions-
verhalten sind zum Beispiel 4-Amino-benzoldiazoniumsalze,
25 die in dem die Diazoniumgruppe tragenden Benzolring nicht
oder in 2-Position substituiert sind. Beispiele hierfür
sind Verbindungen, wie 4-Dimethylamino-benzoldiazonium-
salz, 4-Diethylamino-benzoldiazoniumsalz, 4-Dipropyl-
amino-benzoldiazoniumsalz, 4-N-Morpholino-benzoldi-
30 azoniumsalz, 4-N-Pyrrolidino-benzoldiazoniumsalz, 4-N-

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 12 -

Piperidino-benzoldiazoniumsalz, 4-N-Piperazino-benzol-
diazoniumsalz, 4-N-Ethyl-N-hydroxyethyl-benzoldiazonium-
salz, 4-N-Methyl-N-benzyl-benzoldiazoniumsalz, 4-N-Ethyl-
N-hydroxyethyl-2-methyl-benzoldiazoniumsalz, 4-Diethyl-
5 2-ethoxy-benzoldiazoniumsalz, 4-Diethyl-2-carboxy-benzol-
diazoniumsalz, 4-N-Methyl-N-benzyl-2-trifluormethyl-ben-
zoldiazoniumsalz, 4-Diethyl-2-chlor-benzoldiazoniumsalz.

Benzthiazol-Verbindungen der allgemeinen Formel, in der
10 R_1 = Wasserstoff oder Alkyl und R_2 = Wasserstoff, gege-
benenfalls durch Halogen, Cyano-, Alkyl-, Alkoxy-Gruppen
substituiertes Alkyl, Aralkyl, Aryl oder Pyridylalkyl
oder R_1 und R_2 Glieder eines heterocyclischen Ringes be-
deuten, sind sowohl für Diazoniumsalze mit spektraler
15 Absorption im Bereich 365 bis 385 nm als auch für solche
Diazoniumsalze mit spektraler Absorption im Bereich 395
bis 420 nm geeignet. Besonders bevorzugt sind solche
Benzthiazol-Verbindungen der allgemeinen Formel, in der
 R_1 und R_2 Wasserstoff und R_3 Wasserstoff oder eine
20 Methylgruppe oder R_1 Wasserstoff oder eine Methylgruppe
oder R_1 Wasserstoff, R_2 eine gegebenenfalls substituierte
Benzylgruppe und R_3 eine Methylgruppe bedeuten. Diese
Benzthiazol-Verbindungen sind besonders einfach zugäng-
lich. Ihre Salze absorbieren im Spektralbereich von 365
25 bis 440 nm und verlieren im alkalischen Medium unter
Bildung der entsprechenden Benzthiazol-Basen praktisch
vollständig ihre Absorptionsfähigkeit.

Im Falle, daß R_1 und R_2 zusammen mit dem Stickstoffatom,
30 an das sie gebunden sind, Glieder eines fünf- oder sechs-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 13 -

gliedrigen heterocyclischen Restes sind, können sie einen Piperidino-, Piperazino-, Pyrrolidino- oder Thiomorpholino-, vorzugsweise einen Morphinorest darstellen.

- 5 Als Licht absorbierende Verbindung werden vorzugsweise 6-Methyl-2(4'-aminophenyl)-benzthiazol, das als Dehydrothiotoluidin im Handel erhältlich ist, und das 6-Methyl-2-(4'-benzylaminophenyl)-benzthiazol eingesetzt.
- 10 Zur Umwandlung der Benzthiazol-Leuco-Basen in ihre gelbgefärbten Salze werden bevorzugt solche Säuren verwendet, die üblicherweise in Diazotypieschichten bereits als Stabilisatoren Verwendung finden und mit den Benzthiazol-Basen in den Beschichtungslösungen keine Fällungen ergeben.
- 15 Geeignet sind beispielsweise anorganische Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Borsäure oder Phosphorsäure, organische Säuren, wie Weinsäure, Citronensäure, p-Toluolsulfosäure, 4-Chlorbenzolsulfosäure, 2,4,5-Tri-methylbenzolsulfosäure, 5-Sulfosalicylsäure u.a. oder
- 20 Gemische aus den genannten Säuren. Besonders günstig erweisen sich Gemische aus Weinsäure und Borsäure oder 5-Sulfosalicylsäure und Phosphorsäure, mit denen stabile Beschichtungslösungen und gut lagerfähige Diazotypiematerialien erhalten werden. Außerdem wird durch diese
- 25 Säurekombinationen die nach der Verarbeitung und Lagerung des Diazotypiematerials mitunter auftretende Gelbfärbung des Kopienhintergrundes wirksam und permanent verhindert.
- 30 Zur Überführung der Benzthiazol-Basen in ihre Farbsalze werden ca. 20 bis 30 Gewichtsteile Säure, bezogen auf die

H O E C H S T A - K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E Niederlassung der Hoechst AG

- 14 -

eingesetzte Benzthiazol-Base, verwendet. Der Anteil an
erfindungsgemäßer Benzthiazol-Verbindung in der licht-
empfindlichen Schicht, bezogen auf Diazoniumsalz, liegt
zwischen 2 und 30, vorzugsweise zwischen 5 und 15 Ge-
5 wichtsprozent.

Das Aufbringen der lichtempfindlichen Schichten auf den
Schichtträger kann in bekannter Weise aus wäßriger,
wäßrig-alkoholischer oder aus rein organischer Lösung
10 erfolgen. Bei der Verwendung von Kunststoffolien als
Schichtträger hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die
Beschichtungslösungen aus einem organischen Medium, das
ein filmbildendes Bindemittel enthält, auf den Schicht-
träger aufzubringen. Der Bindemittelanteil am Gesamt-
15 feststoffgehalt einer solchen organischen Beschichtungs-
lösung liegt zwischen 50 und 90, vorzugsweise zwischen 70
und 80 Gewichtsprozent, der Gesamtfeststoffgehalt der
Beschichtungslösung bei etwa 5 bis 20, vorzugsweise bei 7
bis 15 Gewichtsprozent. Der Anteil der Diazotypiebe-
20 schichtungs-
masse am Gesamtfeststoffgehalt liegt zwischen
10 und 40, vorzugsweise zwischen 20 und 30 Gewichtspro-
zent.

Geeignete filmbildende Bindemittel sind Celluloseether,
25 wie Ethylcellulose, Celluloseester, wie Celluloseacetat,
-triacetat-, -acetopropionat, -butyrat und -acetobutyrat,
Vinylpolymerisate, wie Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid,
Vinylchlorid/Vinylacetat-Mischpolymerisate, Poly-(methyl-
methacrylat)-Mischpolymerisate von Alkylacrylaten und
30 Acrylsäure oder Polyphenylenoxyde oder Ethylenglykol/Iso-
phthalsäure/Terephthalsäure-Terpolymerisate.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 15 -

Außer den Kupplungskomponenten und der oder den erfindungsgemäßen lichtabsorbierenden Verbindungen enthält das Diazotypiematerial der Erfindung noch weitere übliche Zusätze, wie beispielsweise Citronensäure, Weinsäure, Ameisensäure, p-Toluolsulfosäure, 5-Sulfosalicylsäure u.a.
5 als saure Stabilisatoren zur Verhinderung einer vorzeitigen Kupplung und Stabilisierung der verwendeten Diazoniumsalze. Vorzugsweise werden solche sauren Stabilisatoren in Konzentrationen von 10 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen
10 auf die Kupplungskomponenten, eingesetzt.

Außerdem können Metallsalze, wie Zinkchlorid, zur Kontraststeigerung, Kohlensäure- und Carbonsäureamide sowie Carbonsäureester aus aliphatischen bzw. aromatischen
15 Mono- und Dicarbonsäuren und einwertigen aliphatischen Alkoholen sowie Ester aus Carbonsäuren und mehrwertigen aliphatischen Alkoholen zur Beschleunigung der Entwicklung eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Harnstoff, N,N-Dimethylharnstoff, Glycerindi- und Glycerin-
20 triacetat verwendet.

Außerdem können zur Verhinderung des Vergilbens und zur Aufhellung der ausbelichteten entwickelten Bezirke der Diazokopie Thioharnstoff oder Thioharnstoffderivate sowie Farbstoffe in geringer Konzentration, z.B. Methyl-
25 violett, in die lichtempfindliche Schicht eingebaut werden.

Zur Verbesserung der Gleitfähigkeit übereinander liegender Diazotypiematerialien können der lichtempfindlichen
30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 16 -

Schicht anorganische feinteilige Pigmente, z.B. Kieselsäure, Aluminiumoxyd etc. zugesetzt werden.

Als Träger der lichtempfindlichen Schicht(en) eignen sich
5 alle üblichen transparenten oder praktisch transparenten Materialien, wie z.B. beschichtetes oder unbeschichtetes Transparentpapier, Celluloseester, wie Cellulose-2 1/2 - und Celluloseetriacetat, Polyester, wie Polyethylen-terephthalat, Vinylpolymere, wie Polyvinylacetat oder
10 Polystyrol.

Die Belichtung des Diazotypiematerials der Erfindung erfolgt zweckmäßigerweise mit einer an ultravioletter und kurzwellig sichtbarer Strahlung reichen Lichtquelle, be-
15 spielsweise mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe oder einer Fluoreszenz-Leuchtstofflampe.

Nach der Belichtung unter einem Halbton-Original wird das Diazotypiematerial mit einem alkalischen Medium, zum
20 Beispiel mit Dämpfen von wässrigem oder trockenem Ammoniak, behandelt oder damit in Berührung gebracht, um ein farbiges Azofarbstoffbild in den unbelichteten Bezirken zu bilden und dadurch eine dem Original entsprechende positive Kopie zu erzeugen. Während der Entwicklung wird das
25 Farbsalz der Benzthiazolverbindung in seine praktisch farblose Leuco-Base umgewandelt. Zur Herstellung der folgenden Kopiengeneration steht jetzt nahezu das gesamte Strahlungsspektrum der Belichtungs-
lampe zur Verfügung, wodurch die Kopiergeschwindigkeit für die Generations-
30 kopie nur geringfügig vermindert wird. Dagegen sind bei

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 17 -

Verwendung von bekannten UV-Absorbern in der lichtempfindlichen Schicht (DE-AS 12 86 879, entsprechend GB-PS 1 151 308 oder auch US-PS 3,661,591), die bei Bestrahlung oder Anwendung eines alkalischen Mediums ihre Absorptionsfähigkeit im ultravioletten und kurzwelligen sichtbaren Spektralbereich nicht ändern, die Kopiergeschwindigkeiten für die folgende Generationskopie länger, da die für die Belichtung erforderliche aktinische Strahlung durch den im Diazozwischenoriginal verbleibenden UV-Absorber ausgefiltert wird. Außerdem ist die bei den bekannten, nicht entfernbaren UV-Absorbern unerwünschte Fleckenbildung im Bildhintergrund bei den Diazotypiematerialien der Erfindung nicht vorhanden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

20

25

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 18 -

Beispiel 1

Eine Diazotypiebeschichtungsmasse nachfolgend angegebener Zusammensetzung wurde in 4 Portionen aufgeteilt
5 (Lackproben A, B, C und D):

	Celluloseacetopropionat	14,00 g
	Aceton	135,00 g
	Methanol	35,00 g
10	Methylglykol	8,00 g
	n-Butanol	8,00 g
	5-Sulfosalicylsäure	0,40 g
	2-Hydroxy-3-naphthoesäure-N(2'-methoxyphenyl)-amid	0,88 g
15	1-Hydroxy-2-naphthoesäure-N-piperidid	0,60 g
	2,5-Diethoxy-4-N-morpholino-benzoldiazonium-tetrafluorborat	1,56 g

Den Lackproben B, C und D wurde die Benzthiazol-Leuco-
20 Base 6-Methyl-2(4'-aminophenyl)-benzthiazol (Formel 2) in Mengen von 10, 20 und 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Diazoniumsalz, zugesetzt. Außerdem wurden den Lackproben B, C und D zur Umwandlung der Benzthiazol-Leuco-Base in ihr Farbsalz noch weitere Sulfosalicylsäure in einer
25 Menge von 25 %, bezogen auf die Leuco-Base, d.h. 0,01 g, 0,02 g und 0,03 g, zugesetzt. Lackprobe A diene als Vergleich.

Jede Lackprobe wurde dann mit Hilfe eines 10 cm breiten
30 Ziehgießers von 0,16 mm Spaltweite auf eine mit einer

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 19 -

üblichen Haftschrift versehene glasklare Polyethylen-
terephthalatfolie von 125 μ m Dicke aufgetragen, im Um-
lufttrockenschrank 1 Minute bei 100 °C getrocknet und die
erhaltenen Diazofilmuster entsprechend den Lackproben
5 mit A, B, C und D bezeichnet.

Jedes dieser Filmmuster wurde dann in einem handelsübli-
chen Durchlauf-Diazofilm-Dupliziergerät unter einem
Silber-Grautonkeil mit einem Dichteabstand von etwa 0,15
10 mit dem Licht eines Quecksilberdampf-Hochdruckbrenners so
belichtet, daß unter der 1. Belichtungsstufe des Silber-
Grautonkeils nach der Entwicklung mit feuchten Ammoniak-
dämpfen eine optische Dichte erhalten wurde, die um 0,02
Dichteeinheiten über dem vollständig ausbelichteten und
15 entwickelten Hintergrund des Filmmusters lag.

Die Werte für die Durchlaufgeschwindigkeiten der Film-
muster A, B, C und D waren unterschiedlich. Für das
Filmmuster A wurde eine Durchlaufgeschwindigkeit von 1,7
20 m/min ermittelt. Ein Vergleich der Durchlaufgeschwindig-
keiten ergibt die effektive Kopiergeschwindigkeit der
Filmmuster B, C und D, bezogen auf das Filmmuster A.

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 20 -

Folgende Werte wurden gefunden:

TABELLE 1

5	Filmmuster	Effektive
		<u>Kopiergeschwindigkeit</u>
	A	100 %
	B	71 %
	C	47 %
10	D	25 %

In den verschiedenen Belichtungsstufen der Silber-Grautonkeil-Kopie wurde die optische Dichte gemessen. Die erhaltenen Dichtewerte wurden als Funktion der Dichte des Silber-Grautonkeils in Figur 1 graphisch dargestellt, wobei die Dichtewerte der Kopie auf der Ordinate und die Dichtewerte des Originals auf der Abszisse aufgetragen sind. Die erhaltenen Kurven sind in der Photographie bekannt und charakterisieren das sensitometrische Verhalten eines Aufzeichnungsmaterial. Man erkennt den Einfluß der Konzentration der Benzthiazol-Verbindung auf den Kurvenverlauf, wobei im kopiertechnisch interessanten Dichtebereich von 0,2 bis 1,2 der Anstieg der Kurven deutlich geringer wird, d.h. eine deutliche Verflachung der Gradation festzustellen ist.

Die Werte für die Steigung der Kurven A, B, C und D (γ -Werte) im Dichtebereich 0,2 bis 1,2 sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 21 -

TABELLE 2

	<u>Filmmuster</u>	<u>γ-Werte</u>
--	-------------------	----------------------------------

5	A	1,72
	B	1,43
	C	1,23
	D	1,03

10

Aus den Werten für die Kopiergeschwindigkeit und den γ -Werten der Filmmuster A, B, C und D ist zu ersehen, daß mit zunehmender Menge an Benzthiazol-Verbindungen die Kopiergeschwindigkeit kleiner und die Steigung der sensitometrischen Kurven geringer wird, wobei sich der Kurvenverlauf dem Idealverhalten für tonwertrichtige Dichtewiedergaben nähert.

15

Ähnliche Ergebnisse werden mit den in der Tabelle des Anhangs aufgeführten Benzthiazol-Verbindungen der Nummern 1, 3 - 11 und 24 - 32 erhalten.

20

Beispiel 2

25

Eine Diazotypiebeschichtungsmasse der nachfolgend angegebenen Zusammensetzung wurde in zwei gleiche Portionen aufgeteilt (Lackproben E und F).

30

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 22 -

	Celluloseacetopropionat	7,00 g
	Aceton	67,50 g
	Methanol	17,50 g
	Methylglykol	4,00 g
5	n-Butanol	4,00 g
	5-Sulfosalicylsäure	0,20 g
	2-Hydroxy-3-naphthoesäure-N(2'-methoxy-phenyl)-amid	0,24 g
	1-Hydroxy-2-naphthoesäure-N-piperidid	0,17 g
10	4-N,N-Diethylamino-benzoldiazonium-tetrafluorborat	0,36 g

Der Lackprobe F wurden 0,055 g 6-Methyl-2(4'-formyl-aminophenyl)-benzthiazol (Formel 12) und noch weitere
 15 0,01 g 5-Sulfosalicylsäure zugesetzt. Die als Vergleich dienende Lackprobe E enthielt weder Benzthiazol-Verbindung noch weitere Sulfosalicylsäure. Mit den so hergestellten Lackproben E und F wurde dann, wie in Beispiel 1 beschrieben, Polyethylenterephthalatfolie beschichtet und
 20 die erhaltenen Diazofilmuster E und F in einem Durchlauf-Diazofilm-Dupliziergerät unter einem Silber-Grautonkeil bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 0,4 m/min belichtet und anschließend mit feuchtem Ammoniakdampf entwickelt. Man erhielt blauschwarze Diazokopien des
 25 Silber-Grautonkeils. Die sensitometrischen Kurven der Filmmuster E und F sind in Figur 2 dargestellt.

Wurde in der obengenannten Lacklösung das 4-N,N-Diethylamino-benzoldiazoniumtetrafluorborat molar durch 0,42 g
 30 4-N,N-Diethylamino-2-ethoxybenzoldiazoniumfluorborat er-

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 23 -

setzt und die Hälfte des so hergestellten Lackes mit
0,055 g 6-Methyl-2(4'-propionyl-aminophenyl)-benzthiazol
(Formel 20) und 0,01 g Sulfosalicylsäure versetzt, dann
erhielt man nach der Folienbeschichtung und Trocknung die
5 Diazofilmuster G (als Vergleich) und H, die analog den
Filmmustern E und F belichtet und entwickelt wurden. Es
ergaben sich blauschwarze Diazokopien des Silber-Grau-
tonkeils. Die sensitometrischen Kurven der Filmmuster G
und H sind in Figur 3 dargestellt.

10

Der Einfluß des 6-Methyl-2(4'-formylaminophenyl)-benz-
thiazols bzw. des 6-Methyl-2(4'-propionylaminophenyl)-
benzthiazols auf den Verlauf der sensitometrischen Kurven
der Diazofilmuster F und H ist sehr deutlich zu erken-
15 nen.

Die γ -Werte für die Steigung der sensitometrischen Kurven
E, F, G und H im Dichtebereich 0,2 bis 1,2 sind in der
Tabelle 3 zusammengestellt:

20

TABELLE 3

Filmmuster	γ -Werte
E (Vergleichsmuster)	2,13
25 F	1,27
G (Vergleichsmuster)	1,32
H	0,88

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man bei Verwendung der
30 in der Formeltabelle aufgeführten Benzthiazol-Verbindungen

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 24 -

der Nummern 13 - 19 und 21 - 23 und Diazoniumsalzen mit
maximaler Absorption im Spektralbereich von 365 bis
385 nm.

5 Beispiel 3

Eine mit einer üblichen Haftschrift versehene Polyethy-
lenterephthalatfolie wurde, wie im Beispiel 1 beschrie-
ben, mit einer Lacklösung der nachfolgend angegebenen
10 Zusammensetzung beschichtet und getrocknet (Schicht-
dicke 7,5 μm).

15

20

25

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 25 -

	Celluloseacetopropionat	7,00 g
	Aceton	67,50 g
	Methanol	17,50 g
	Methylglykol	4,00 g
5	n-Butanol	4,00 g
	Weinsäure	0,58 g
	Borsäure	0,14 g
	2-Methylresorcin	0,29 g
	2,2',4,4'-Tetrahydroxydiphenylsulfid	0,04 g
10	6-Methoxy-2-hydroxy-3-naphthoesäure- N(3-morpholinopropyl)-amid	0,32 g
	2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure-N(4'- chlorphenyl)-amid	0,14 g
	N,N'-Dimethylharnstoff	0,10 g
15	2,5-Dibutoxy-4-morpholino-benzoldiazonium- fluorborat	0,89 g
	N,N-Diethylamino-benzoldiazoniumfluorborat	0,08 g
	6-Methyl-2(4'-benzylaminophenyl)-benzthia- zol (Formel 24)	0,17 g
20	Das erhaltene Diazotypiematerial J wurde unter einem Silber-Gräutonkeil in einem Durchlauf-Diazofilm-Dupli- ziergerät bei einer Geschwindigkeit von 0,4 m/min be- lichtet und anschließend mit feuchten Ammoniakdämpfen	
25	entwickelt. Man erhielt eine neutral schwarze Diazokopie des Original-Silberstufenkeils. Zur Bestimmung des γ - Wertes der Gradation wurde der Verlauf der sensitometri- schen Kurve graphisch dargestellt (Figur 4).	
30	Wurden anstelle des 6-Methyl-2(4'-benzylaminophenyl)- benzthiazols die gleichen Gewichtsmengen der in der For-	

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 26 -

metabelle aufgeführten Benzthiazolverbindungen der Num-
mern 25 - 32 verwendet, erhielt man ähnliche Ergebnisse
hinsichtlich Farbton der Kopien, Verlauf der sensitometri-
schen Kurven und der γ -Werte. Ein Diazofilm K als Ver-
gleich ohne Benzthiazol-Verbindung arbeitet erheblich
5 härter, d.h. er zeigt einen deutlich steileren Verlauf
der sensitometrischen Kurve, dargestellt in Abbildung 4.

Wurde das 6-Methyl-2(4'-benzylaminophenyl)-benzthiazol
10 durch gleiche Gewichtsteile der in den deutschen Patent-
schriften 12 86 897 und 12 04 069 sowie in der US-PS
3,661,591 genannten UV-Absorber ersetzt, dann erhielt man
die Diazofilmmaterialien L, M und N, die einen deutlich
steileren Verlauf der sensitometrischen Kurven zeigen und
15 entsprechend deutlich höhere γ -Werte liefern. Der Kurven-
verlauf entspricht etwa einem Diazotypiematerial ohne UV-
Absorber (Fig. 4).

Die vorstehend erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß der
20 Verlauf der sensitometrischen Kurven von Diazotypiema-
terialien, die überwiegend oder ausschließlich Benzol-
diazoniumsalze mit einer maximalen Absorption im Spek-
tralbereich zwischen 395 und 420 nm enthalten, durch die
bekannten UV-Absorber praktisch nicht verändert werden
25 kann.

In der folgenden Tabelle 4 sind γ -Werte der Gradation für
die Diazofilmuster J, K, L, M und N zusammengestellt.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 27 -

TABELLE 4

	Filmmuster	γ -Wert	UV-Absorber
5	J	1,19	6-Methyl-2(4'-benzylaminophenyl)-benzthiazol
	K	1,97	ohne
10	L	1,78	1-[4'-(β -Methylamino-ethyl-sulfonyl)-phenyl]-3-p-chlorphenyl- Δ_2 -pyrazolin (DE-PS 12 86 897)
15	M	1,87	7-Diethylamino-4-methyl-cumarin (US-PS 3,661,591)
	N	1,78	2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxy-benzophenon (DE-PS 12 04 069)
20			

Beispiel 4

25 Es wurden 10 Lacklösungen hergestellt, die sich nur in
der Art des zugesetzten UV-Absorbers voneinander unter-
schieden. In den einzelnen Lacklösungen wurden 9 ver-
schiedene UV-Absorber verwendet, wobei es sich bei den
UV-Absorbern unter II bis VII jeweils um die erfindungs-
gemäßen Benzthiazol-Verbindungen und bei den UV-Absorbern
30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 28 -

unter VIII bis X um die bekannten Verbindungen für die Filmmuster L, N und M (Tabelle 4) handelt.

5 Zusammensetzung der Lacklösung

	Celluloseacetopropionat	3,50 g
	Aceton	33,75 g
	Methanol	8,75 g
10	n-Butanol	2,00 g
	Methylglykol	2,00 g
	Weinsäure	0,29 g
	Borsäure	0,07 g
	UV-Absorber (II bis X)	0,05 g

15

Jede dieser Lacklösungen wurde mit dem in Beispiel 1 genannten Ziehgießer auf eine Polyethylenterephthalatfolie aufgetragen und getrocknet. Dann wurden mit einem handelsüblichen Densitometer die optischen Dichten bei
20 den Wellenlängen von 365 bzw. 405 nm sowohl vor als auch nach der Behandlung mit feuchtem Ammoniakgas bestimmt. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 29 -

UV-Absorber		Optische Dichte		
		λ (nm)	vor	nach Behandlung mit Ammoniak
5	I	405	0,06	0,06
	II 6-Methyl-2(4'-aminophenyl)-benzthiazol (Formel 2)	405	0,13	0,06
	III 6-Methyl-2(4'-benzylaminophenyl)-benzthiazol (Formel 24)	405	0,42	0,07
10	IV 2(4'-Dibenzylaminophenyl)-benzthiazol (Formel 8)	405	0,43	0,07
	V 6-Methyl-2(4'-formylaminophenyl)-benzthiazol (Formel 12)	365	0,36	0,06
15	VI 6-Methyl-2(4'-propionylaminophenyl)-benzthiazol (Formel 20)	365	0,38	0,06
	VII 6-Methyl-2(4'-carbethoxyaminophenyl)-benzthiazol (Formel 17)	365	0,40	0,06
	VIII 1-[4'-(8-Methylamino-ethyl-sulfonyl)-phenyl]-3-p-chlorphenyl- Δ_2 -pyrazolin	365 405	0,43 0,12	0,43 0,12
20	IX 7-Diethylamino-4-methyl-cumarin	365	0,06	0,43
	X 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxy-benzophenon	365	0,27	0,16

25

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß nur die erfindungsgemäßen Benzthiazol-Derivate II bis VII bei Einwirkung von Ammoniakdämpfen ihre Absorptionsfähigkeit praktisch vollständig verlieren, was sich durch einen

30

Abfall der optischen Dichte bis auf 0,06 bis 0,07 deut-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 30 -

lich bemerkbar macht. Hierdurch tritt keine durch den UV-Absorber bedingte Hintergrundverfärbung auf.

Außerdem können von Diazofilm-Zwischenoriginalen, die eines der erfindungsgemäßen Benzthiazol-Derivate als UV-Absorber enthalten, ohne Verlust an Belichtungsgeschwindigkeit weitere Diazofilmkopien angefertigt werden, da bei der alkalischen Entwicklung des Zwischenoriginal-Diazofilms der erfindungsgemäße Benzthiazol-UV-Absorber seine Absorptionsfähigkeit für die aktinische Strahlung der Pauslampen verliert.

Dagegen bleibt bei Verwendung der bekannten UV-Absorber die optische Dichte vor und nach der alkalischen Behandlung mit Ammoniakgas entweder unverändert (VIII), sie wird erhöht (IX) oder sie wird nur um einen Bruchteil reduziert (X). Hierdurch bleibt auch nach der alkalischen Behandlung eine hohe Restabsorption erhalten, die zu einer unerwünschten Verfärbung des Kopienhintergrundes führt und bei der Anfertigung von Generationskopien die Verarbeitungsgeschwindigkeit vermindert.

Beispiel 5

Eine mit einer üblichen Haftschrift versehene Polyethylenterephthalatfolie wurde unter Verwendung eines 10 cm breiten Ziehgießers von 0,09 mm Spaltweite mit einer ersten Schicht der nachfolgend angegebenen Zusammensetzung 0 beschichtet.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 31 -

Zusammensetzung 0

	Celluloseacetopropionat	3,5 g
	Aceton	33,75 g
5	Methanol	8,75 g
	Methylglykol	2,00 g
	n-Butanol	2,00 g
	Weinsäure	0,12 g
	Borsäure	0,03 g
10	2-Hydroxy-3-naphthoesäure-N(2'-methoxy-phenyl)-amid	0,22 g
	1-Hydroxy-2-naphthoesäure-N-piperidid	0,15 g
	4-N,N-Dipropylamino-benzoldiazonium-tetrafluorborat	0,20 g
15	6-Methyl-2[4'-(p-chlorbenzylamino)-phenyl]-benzthiazol (Formel 27)	0,04 g

Das so erhaltene Diazotypiematerial 0 wird gut getrocknet.

- 20 Zur Herstellung eines mehrschichtig aufgebauten Diazotypiematerials, das die erfindungsgemäße Verbindung nach Formel 27 enthält, wurde auf die erste Schicht des Diazotypiematerials 0 eine zweite Schicht der nachfolgend angegebenen Zusammensetzung Q mit einem 10 cm breiten Zieh-
- 25 gießer von 0,09 mm Spaltweite aufgebracht und getrocknet.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 32 -

Zusammensetzung Q

	Celluloseacetobutyrat	3,5 g
	Ethanol	45,00 g
5	Wasser	1,5 g
	Weinsäure	0,12 g
	Borsäure	0,03 g
	2-Hydroxy-3-naphthoesäure-N(2'-methoxyphenyl) amid	0,22 g
10	1-Hydroxy-2-naphthoesäure-N-piperidid	0,15 g
	2,5-Dibutoxy-4-N-morpholino-benzol- diazoniumtetrafluorborat	0,45 g

Das so erhaltene Diazotypiematerial P wurde unter einem
15 Silber-Graustufenkeil in einem Durchlauf-Diazofilm-Dupli-
ziergerät bei einer Geschwindigkeit von 0,4 m/min belich-
tet und anschließend mit feuchten Ammoniakdämpfen ent-
wickelt. Man erhielt eine blauschwarze Diazofilmkopie des
Originals. Zur Bestimmung des γ -Wertes der Gradation
20 wurde der Verlauf der sensitometrischen Kurve des Diazo-
typiematerials P in Figur 5 graphisch dargestellt.
Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man, wenn anstelle des
6-Methyl-2[4'-(p-chlorbenzylamino)-phenyl]-benzthiazols
gleiche Gewichtsmengen der in der Formeltabelle zusam-
25 mengestellten Benzthiazolderivate verwendet werden.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß das erfindungsge-
mäße, mehrschichtig aufgebaute Diazotypiematerial die
optischen Dichtewerte in einem relativ großen Dichtebe-
30 reich nahezu tonwertrichtig reproduziert.

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 33 -

Zum Vergleich sind in der Figur 5 die sensitometrischen Kurven der Diazotypiematerialien O und Q dargestellt, die mit Hilfe der Zusammensetzungen O und Q hergestellt und, wie für das mehrschichtig aufgebaute Diazotypiematerial P beschrieben, verarbeitet wurden.

TABELLE 5

10	<u>Filmmuster</u>	<u>γ-Werte</u>
	O	0,93
	P	1,32
	Q	1,96
15		

Beispiel 6

20 Eine mit einer üblichen Haftschrift versehene Polyethylenterephthalatfolie wurde, wie im Beispiel 1 beschrieben, mit einer Diazolacklösung der nachfolgend angegebenen Zusammensetzung beschichtet und getrocknet.

25

30

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 34 -

	Celluloseacetopropionat	7,00 g
	Aceton	67,50 g
	Methanol	17,50 g
	Methylglykol	4,00 g
5	n-Butanol	4,00 g
	5-Sulfosalicylsäure	0,23 g
	Phosphorsäure (85 %ig)	0,13 g
	2-Methylresorcin	0,19 g
	2,2',4,4'-Tetrahydroxy-diphenylsulfid	0,04 g
10	6-Methoxy-2-hydroxy-3-naphthoesäure-N(3-morpholino-propyl)-amid	0,32 g
	2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure-N(4'-chlorphenyl)-amid	0,14 g
	N,N'-Dimethylharnstoff	0,10 g
15	2,5-Dibutoxy-4-morpholino-benzoldiazonium-fluorborat	0,89 g
	N,N-Diethylamino-benzoldiazoniumfluorborat	0,08 g
	6-Methyl-2(4'-benzylaminophenyl)-benzthiazol (Formel 24)	0,12 g

20

Das auf diese Weise erhaltene Diazotypiematerial R wurde unter einem Silber-Grautonkeil in einem Durchlauf-Diazofilm-Dupliziergerät bei einer Geschwindigkeit von 0,4 m/min belichtet und anschließend mit feuchten Ammoniakdämpfen entwickelt. Es wurde eine neutral bis leicht blaustichig schwarze Kopie des Original-Grautonkeils erhalten. Der γ -Wert der Gradation ist vergleichbar mit dem der Diazokopien nach Filmmuster C.

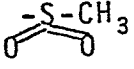
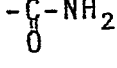
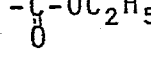
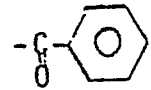
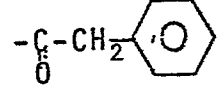
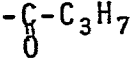
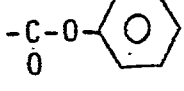
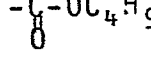
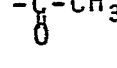
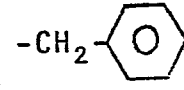
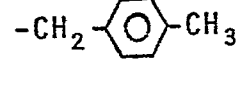
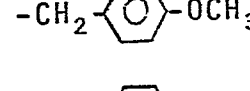
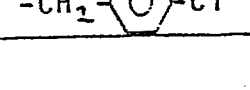
25

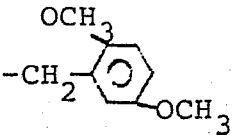
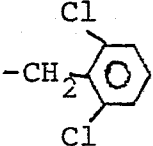
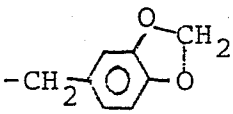
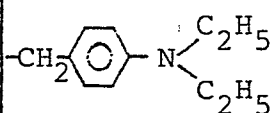
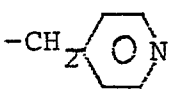
Die Lagerfähigkeit bei 55 °C und 65 % relativer Feuchte des unverarbeiteten Diazotypiematerials ist gut.

30

FORMELTABELLE

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	FP °C	Syntheseverfahren
1	H	H	H	148-149	A
2	H	H	6-CH ₃	193-194	A
3	H	-CH ₃	6-CH ₃	165-167	A
4	-CH ₃	-CH ₃	H	172	A
5	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	123-124	A
6	-C ₄ H ₉ (n)	-C ₄ H ₉ (n)	H	160-163 (HCl-Salz)	A
7	-CH ₃	-CH ₂ - 	H	157-158	A
8	-CH ₂ - 	-CH ₂ - 	H	177-180	A
9	-CH ₃	 -OCH ₃	H	131-133 (HCl-Salz)	A
10	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂		H	273	A
11	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CN	H	145-146	A
12	H	-C(=O)-H	6-CH ₃	216-217	B
13	H	-C(=O)-CH ₃	H	226-228	B
14	H	-C(=O)-CH ₃	6-CH ₃	225-227	B

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	FP °C	Synthese- verfahren
15	H		6-CH ₃	228 (Zers.)	B
16	H		6-CH ₃	300	B
17	H		6-CH ₃	168-169	B
18	H		6-CH ₃	243-245	B
19	H		6-CH ₃	213-214	B
20	H		6-CH ₃	210-212	B
21	H		6-CH ₃	300	B
22	H		6-CH ₃	300	B
23	-CH ₃		6-CH ₃	138-140	B
24	H		6-CH ₃	147-150	C
25	H		6-CH ₃	160-161	C
26	H		6-CH ₃	159-161	C
27	H		6-CH ₃	181-182	C

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	FP °C	Synthese- verfahren
28	H		6-CH ₃	145-147	C
29	H		6-CH ₃	196-198	C
30	H		6-CH ₃	153-155	C
31	H		6-CH ₃	131-133	C
32	H		6-CH ₃	205-208	C

1

H O E C H S T A . K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

83/K 014

- 38 -

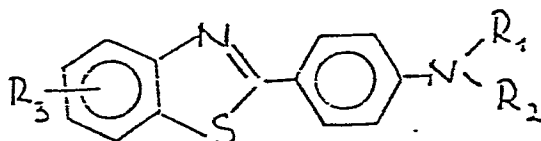
20. Februar 1984
WLK-Dr.S.-gv

PATENTANSPRÜCHE

1. Zweikomponenten-Diazotypiematerial aus einem
5 Schichtträger und einer oder mehreren lichtempfindlichen
Schichten, von denen jede mindestens ein lichtempfindliches
Diazoniumsalz, eine Kupplungskomponente und einen
sauren Stabilisator enthält, und mindestens in einer
Schicht eine Verbindung enthalten ist, die im ultravio-
10 letten Spektralbereich Licht absorbiert, dadurch gekennzeichnet,
daß die Licht absorbierende Verbindung als
Farbsalz vorhanden ist und bei Einwirkung eines alkalischen
Mediums in ihre Leuco-Base umgewandelt wird und
ihre Absorptionsfähigkeit für die Strahlung in dem lang-
15 welligen ultravioletten und kurzwelligen sichtbaren
Spektralbereich teilweise oder vollständig verliert.

2. Diazotypiematerial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Licht absorbierende Verbindung ein
20 Benzthiazol ist.

3. Diazotypiematerial nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,
daß die Licht absorbierende Verbindung
ein Benzthiazol der allgemeinen Formel
25



30 ist,

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 39 -

worin R_1 = Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl,
 R_2 = Wasserstoff oder ein gegebenenfalls substituiertes Alkyl-, Aralkyl-, Aryl-, Pyridylalkyl-, Carbalkyl-, Carboxyalkyl-, Carboxyaryl-, Carbamoyl- oder Sulfamoylrest oder
5 R_1 und R_2 = Glieder eines heterocyclischen Restes und
 R_3 = Wasserstoff oder Alkyl
bedeuten.

10

4. Diazotypiematerial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Licht absorbierende Verbindung ein Benzthiazol der allgemeinen Formel ist,

worin R_1 = Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Aralkyl mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen,
15 R_2 = Wasserstoff oder ein durch Halogen, Amino-, Mono- oder Dialkylamino-, Cyano-, Alkyl-, Alkoxy-, Alkylendioxy-Gruppen mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest substituierter Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Aralkylrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen oder Arylrest, ein Pyridylalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der
20 Alkylgruppe, Carbalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Carboxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Carboxyarylrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, Carbamoyl- oder Sulfamoylrest oder
25

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 40 -

R_1 und R_2 = zusammen mit dem Stickstoffatom, an das
sie gebunden sind, Glieder eines fünf- oder
sechsgliedrigen heterocyclischen Restes und
 R_3 = Wasserstoff oder Alkyl mit 1 oder 2 Kohlen-
stoffatomen

bedeuten.

5
10 5. Diazotypiematerial nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, daß die Licht absorbierende Verbindung
6-Methyl-2(4'-aminophenyl)-benzthiazol ist.

15 6. Diazotypiematerial nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, daß die Licht absorbierende Verbindung
6-Methyl-2(4'-benzylamino-phenyl)-benzthiazol ist.

20 7. Diazotypiematerial nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch
gekennzeichnet, daß zur Umwandlung der Licht absorbie-
renden Verbindung in ihr Farbsalz ein Gemisch aus Wein-
säure und Borsäure dient.

25 8. Diazotypiematerial nach Ansprüchen 1 bis 6, da-
durch gekennzeichnet, daß zur Umwandlung der Licht ab-
sorbierenden Verbindung in ihr Farbsalz ein Gemisch aus
5-Sulfosalicylsäure und Phosphorsäure dient.

30 9. Diazotypiematerial nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß nur eine lichtempfindliche Schicht vorhan-
den ist.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 41 -

10. Diazotypiematerial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Licht absorbierende Verbindung in der zuletzt durchstrahlten lichtempfindlichen Schicht vorhanden ist.

5

11. Diazotypiematerial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als lichtempfindliches Diazoniumsalz ein Gemisch aus einem Diazoniumsalz mit einer spektralen Absorption zwischen 395 und 420 nm und einem Diazoniumsalz mit einer spektralen Absorption zwischen 365 und 385 nm vorhanden ist.

10

12. Diazotypiematerial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einer der lichtempfindlichen Schichten ein Diazoniumsalz mit einer spektralen Absorption zwischen 395 und 420 nm vorhanden ist.

15

20

25

30

