



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

## 214 007

Int.Cl.<sup>3</sup> -3(51) G 03 C 1/58

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C/ 2482 597

(22) 25.02.83

(44) 26.09.84

(71) VEB FILMFABRIK WOLFEN;DD;

(72) MUSTROPH, HEINZ,DIPL.-CHEM.;BACH, GUENTHER,DR. DIPL.-CHEM.;DD;

(54) DIAZOTYPIEMATERIAL

(57) Das Ziel und die Aufgabe ein Diazotypiematerial zu schaffen, das Farbkuppler enthält, die mit 4-Aminobenzendiazoniumsalzen Azofarbstoffe liefern, deren Absorptionsmaximum weit über 600nm liegt, und die mit 4'-Amino- $\alpha$ -cyanostilben-4-diazoniumsalzen purpurne Farbstoffe bilden, wird gelöst, indem das Diazotypiematerial, bestehend aus Unterlage, Bindemittel, Diazoniumsalz, Kuppler und gegebenenfalls weiteren Zusätzen, als Kuppler 1-Phenyl-3-methyl-4-( $\alpha$ -acetoethyliden)-pyrazol-5-one der allgemeinen Formel, in der R Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Halogen und n 1, 2, 3, 4 bedeuten, enthält. Formel

VEB Filmfabrik Wolfen

Wolfen, den 08. 12. 1982  
PN 994 Wa/Hm

Dr. Bach, Günther  
DC. Mustroph, Heinz

Int.Cl.<sup>3</sup>: G 03 C 1/54

### Diazotypiematerial

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Diazotypiematerial zur Informationsaufzeichnung.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekanntlich werden für die Herstellung von Diazotypiematerialien Benzendiazoniumionen verwendet, die in 4-Stellung zur Diazoniumgruppe eine sekundäre Aminogruppe sowie weitere Substituenten im Benzenring enthalten und Kupplungskomponenten, die mit diesen Diazoniumverbindungen zu Azofarbstoffen zu reagieren vermögen. Diese Materialien sind nur gegen UV- und blaues Licht empfindlich. Bei der Entwicklung solcher Materialien kann man in Abhängigkeit von der Kupplerstruktur eine große Anzahl verschiedener Farbtöne erzeugen. So ist beispielsweise aus der DE-OS 1 923 115 bekannt, daß man gelbe Farbtöne mit Acetoacetamiden und aus der US-PS 3 824 101 ist bekannt, daß man rote Farbtöne mit Pyrazolonen erzeugen kann. Blaue Farbtöne erhält man mit 2,3-Dihydroxynaphthalen, das in der DR-PS 676 899 beschrieben ist oder mit Derivaten der 2-Hydroxy-3-naphthoesäure, wie sie in der US-PS 3 573 051 beschrieben sind. Diese Blautöne weisen jedoch einen Rotstich auf. Besonders reine Blautöne erhält man mit den im DD-WP 154 458 beschriebenen Derivaten der 2-Hydroxy-3-naphthoesäure.

Für colortüchtige Diazomaterialien benötigt man tieffarbige Diazoniumsalze, die gegen rotes bzw. grünes Licht empfindlich sind. Als grünempfindliche Komponenten eignen sich die im DD-WP 148 910 beschriebenen 4'-Aminostilbendiazoniumsalze. Mit diesen Diazoniumsalzen und herkömmlichen Rot- bzw. Blaukupplern erhält man nur gelbe bzw. rote Farbtöne. Für ein Colormaterial benötigt man jedoch Kuppler, die Farbstoffe ergeben, deren Absorption im sichtbaren Spektralbereich identisch mit der des Diazoniumions ist.

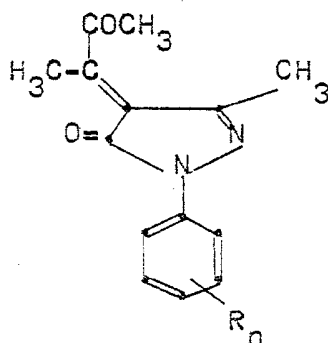
#### Ziel der Erfindung

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 Azofarbstoffe, die bei 600 nm absorbieren und bei der Kupplung mit grünlichtempfindlichen Diazoniumverbindungen vom Typ der 4'-Amino- $\alpha$ -cyanostilben-4-diazoniumionen rote Azofarbstoffe. Aufgabe der Erfindung ist es nun, Azokuppler zu finden, die mit 4-Aminobenzendiazoniumionen Azofarbstoffe liefern, deren Absorptionsmaximum weit über 600 nm liegt und die mit 4'-Amino- $\alpha$ -cyanostilben-4-diazoniumionen purpurne Farbstoffe bilden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem das Diazotypiematerial, bestehend aus Unterlage, Bindemittel, Diazoniumsalz, Kuppler und gegebenenfalls weiteren Zusätzen als Kuppler 1-Phenyl-3-methyl-4-( $\alpha$ -acetoethyliden)-pyrazol-5-one der allgemeinen Formel



in der

R Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  
Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogen

n 1, 2, 3, 4

bedeuten, enthält.

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-Aminobenzendiazoniumsalzen, 4'-Amino- $\alpha$ -cyanostilben-4-diazoniumsalzen oder 4-Alkoxybenzendiazoniumsalzen als Diazoverbindungen, den erfindungsgemäßen Kupplern, gegebenenfalls weiteren Kupplern, wie Resorcin, Naphthole, Acetessigsäureamide aufbringt.

Darüber hinaus kann das Material noch Zusätze wie Weichmacher (Phthalsäuredialkylester), Ausbleichinhibitoren (sterisch gehinderte Phenole, aromatische Amine), Antischleiermittel (Stilbenderivate), Entwicklungsbeschleuniger (Zinkchlorid) enthalten. Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Kupplungskomponenten ergeben zusammen mit 4-Aminobenzendiazoniumverbindungen Azofarbstoffe, die weit über 600 nm absorbieren und mit 4'-Amino- $\alpha$ -cyanostilben-4-diazoniumionen purpurne bis blauviolette Farbstoffe. Die neuen Kupplungskomponenten lassen sich leicht aus Diacetyl und dem entsprechenden Pyrazolon nach der Vorschrift von G.WESTÖÖ, Acta Chem.Scand. 13, 680 (1959) herstellen.

#### Ausführungsbeispiele

##### B e i s p i e l 1

Zunächst wird eine 10 %ige Celluloseacetatlösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  (7:1) hergestellt und auf 100 g Lösung 0,5 g Diethylphthalat zugesetzt. Unter Verwendung von 100 g der beschriebenen Lösung werden Beschichtungsmassen unter Zusatz folgender Verbindungen hergestellt.

0,3 g p-Toluensulfonsäure  
0,55 g 4-N,N-Diethylaminobenzendiazoniumtetrafluoroborat  
0,55 g 1-Phenyl-3-methyl-4-(acetoethyliden)-pyrazol-5-on

Die Beschichtungsmasse wird dann auf einen mit einer Haftschicht versehenen Polyethylenterephthalatfilmschichtträger aufgetragen und getrocknet.

Nach dem Aufbelichten einer Positivvorlage und Entwicklung in Ammoniakatmosphäre erhält man ein Positivduplikat von blauer Farbe, das ein Absorptionsmaximum von 690 nm aufweist. Mit dem 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on als Kuppler zum Vergleich erhält man ein rotes Duplikat mit  $\lambda_{\max} = 510$  nm und mit 2-Hydroxy-2'-methyl-5'-nitro-3-naphthanilid erhält man ein blaues Bild mit  $\lambda_{\max} = 610$  nm.

### Beispiel 2, 3, 4, 5, 6

Wie Beispiel 1 nur anstelle von 4-N,N-Diethylaminobenzentetrafluoroborat werden die in Tabelle 1 angegebenen Diazoniumsalze eingesetzt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

### Tabelle 1

Absorptionsmaxima entwickelter Diazomaterialien

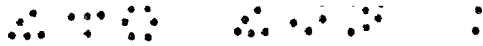
Beispiel	Diazoniumsalze	$\lambda_{\max}/\text{nm}/$
2	4-Pyrrolidinobenzendiazoniumtetrafluoroborat	696
3	4-N-Ethyl-N-hydroxyethylaminobenzendiazoniumtetrafluoroborat	676
4	4-N,N-Dimethylaminobenzendiazoniumtetrafluoroborat	657
5	4-Piperidinobenzendiazoniumtetrachlorozinkat	642
6	3-Methoxy-4-pyrrolidinobenzendiazoniumtetrachlorozinkat	665

### Beispiel 7

Die Polymerlösung des Beispiels 1 wird mit folgenden Substanzen versetzt und das Trägermaterial des Beispiels 1 beschichtet:

0,3 g Sulfosalicylsäure

0,7 g 4'-N,N-Diethylamino- $\alpha$ -cyanostilben-4-diazonium-



0,55 g tetrafluoroborat  
1-Phenyl-3-methyl-4-(acetoethyliden)-  
pyrazol-5-on

Nach dem Aufbelichten einer Positivvorlage und Entwicklung in Ammoniakatmosphäre erhält man ein Positivduplikat von blauroter Farbe, das ein Absorptionsmaximum von 561 nm aufweist. Die Absorptionsbande des Bildfarbstoffes ist identisch mit der des unbelichteten Diazoniumsalzes.

Mit dem 2-Hydroxy-2'-methyl-5'-nitro-3-naphthanilid zum Vergleich erhält man ein rotes Bild mit  $\lambda_{\max} = 543$  nm und mit 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on ein gelbes Bild mit  $\lambda_{\max} = 445$  nm.

#### Beispiel 8

Die Polymerlösung des Beispiels 1 wird mit folgenden Substanzen versetzt und das Trägermaterial des Beispiels 1 beschichtet:

0,3 g Sulfosalicylsäure  
0,8 g 4'-N,N-Diethylamino-2'-chlor- $\alpha$ -cyanostilben-4-diazoniumtetrafluoroborat  
0,65 g 1-(3'-Chlorphenyl)-3-methyl-4-( $\alpha$ -acetoethyliden)-pyrazol-5-on

Nach dem Aufbelichten einer Positivvorlage und Entwicklung in Ammoniakatmosphäre erhält man ein Positivduplikat von purpurner Farbe mit einem  $\lambda_{\max} = 550$  nm, das identisch ist mit dem Absorptionsmaximum des Diazoniumsalzes.

#### Beispiel 9

Die Polymerlösung des Beispiels 1 wird mit folgenden Substanzen versetzt und das Trägermaterial des Beispiels 1 beschichtet:

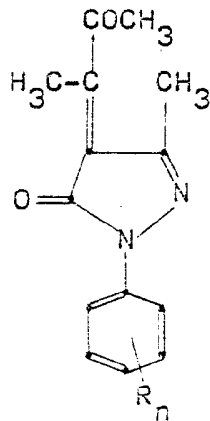
0,3 g Sulfosalicylsäure  
0,7 g 4'-Morpholino- $\alpha$ -cyanostilben-4-diazoniumtetrafluoroborat

0,65 g 1-(2'-Methoxy-5'-methylphenyl)-3-methyl-4-( $\alpha$ -acetoethyliden)-pyrazol-5-on

Nach dem Aufbelichten einer Positivvorlage und Entwicklung in Ammoniakatmosphäre erhält man ein Positivduplikat von purpurner Farbe mit einem  $\lambda_{\max} = 541 \text{ nm}$ , das identisch ist mit dem Absorptionsmaximum des Diazoniumsalzes.

E r f i n d u n g s a n s p r u c h

Diazotypiematerial, bestehend aus Unterlage, Bindemittel, Diazoniumsalz, Kuppler und gegebenenfalls weiteren Zusätzen, gekennzeichnet dadurch, daß es als Kuppler 1-Phenyl-3-methyl-4-( $\alpha$ -acetoethyliden)-pyrazol-5-one der allgemeinen Formel



in der

R Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  
Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogen

n 1, 2, 3, 4

bedeuten, enthält.