



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT

68733

C (45) Patentti myönnetty 10 10 1935
Patent meddelat

(51) Kv.Ik.4/Int.Cl.4 G 03 C 1/58

(21) Patenttihakemus — Patentansökning	800532
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	22.02.80
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	22.02.80
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	27.08.80
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	28.06.85

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 26.02.79

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2907446.2

- (71) Hoechst Aktiengesellschaft, 6230 Frankfurt/Main 80, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Hans-Dieter Frommeld, Wiesbaden, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Kaksikomponenttinen diatsovalokopiomateriaali - Diazoljuskopieringsmaterial av tvåkomponentstyp

Tämä keksintö koskee kaksikomponenttista diatsovalokopiomateriaalia, jonka muodostaa kalvokantaja ja sille levitetty valonherkkä kerros, jossa on ainakin yhtä valonherkkää diatsoniumsuolaa ja yhtä kytkentäainetta.

Kaksikomponenttisissä diatsovalokopiomateriaaleissa käytäväksi on jo esitetty useita siniseksi väriaineeksi kytkeytyviä yhdisteitä. Oleellinen osa liittyy 2-hydroksi-naftaleenijohdannaisiin, esim. 2-hydroksi-naftaleeni-3-karboksyylihappoamideihin, joita käytetään teknillisesti p-aminobentseenidiatsoniumsuolojen yhdistelmänä sinivärien, ja muiden kytkentäaineiden yhdistelmänä värin mustuuden säätämiseen. Artikkelin Landau-Bericht, 9-.7, sivu 49 (1962) perusteella sinivärien kytkentäaineina tunnettuja ovat myös 1-hydroksi-naftaleeni-3,8-sulfonihappoamidit, joiden osalta kuitenkin joko ei ilmoiteta mitään teknillisiä käyttötarkoituksia tai ilmoitetaan sellaista, josta ei voi päätellä sopivuutta tiettyyn tar-

koitukseen. Siten niitä luonnehditaan valonkestävinä, hitaasti kytkeytyvinä vaaleansinisinä tai, tietyn p-amino-bentseenidiatsoniumsuolan (sinetyssuola) yhdistelmänä, kauniin sinisinä väriaineina, samoin kuin vahvasti emäksiksi.

p-aminobentseenidiatsoniumsuoloilla on monien etujen ohella myös eräitä häiritseviä haittapuolia. Siten arkistovarastoinnin yhteydessä kuultojäljennösten tausta värjäytyy aikaa myöten, se kellastuu. pH:n muuttuessa, esim. happamien höyryjen vaikutuksesta, värit menettävät kontrastinsa ja muuttuvat, pH-indikaattorivärien lailla, värisävyltään viininpunaisiksi - vaaleankeltaisiksi. Nimenomaan paljon käytettyjen, valonherkkien p-aminobentseenidiatsoniumsuolojen yhteydessä myöskin terminen stabiilisuus on puutteellinen, mikä aiheuttaa kontrastihäviöitä valottamatonta materiaalia varastoitaessa.

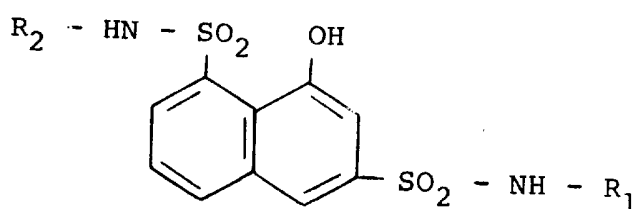
Tunnettua on myös (US-PS 2 286 701), että erityisesti yksikomponenttisten diatsojäljennysmateriaalien valmistamiseen käytetään p-merkaptto-2,5-dialkoksi-bentseenidiatsoniumsuoloja. Johtuen niiden suhteellisen suuresta kytkeytymisaktiivisuudesta ja siihen liittyvästä epäedullisesta varastoitavuudesta, niitä ei ole pitkiin aikoihin pidetty sopivina kaksikomponentti-materiaaleiksi. Hiljattain tunnetuiksi ovat tulleet kaksikomponentti-diatsojäljennös-materiaalit, joissa on p-merkaptto-2,5-dialkoksibentseenidiatsoniumsuoloja, ja joista fenoleja keltakytkentäaineina ja resorsyylihappoa tai resorsyylihappoamideja punaruskeakytkentäaineina käyttäen saadaan mielenkiintoisia, kontrastirikkaita ruskeita värejä, vaalean kuultojäljennöspohjan ollessa erityisen hyvin arkistointia kestävä. Toistaiseksi ei kuitenkaan ole ollut mahdollista kehittää myös vastaavia sini- tai mustavärejä. Tavalliset sinikytKentäaineet muodostavat p-merkaptobentseenidiatsoniumsuolojen kanssa ainoastaan punavioletteja - violetinsinisiä väriaineita eikä p-aminobentseenidiatsoniumsuoloja käytettäessä tunnettuja neutraaleja sinisiä värisävyjä. Tällöin väriaineiden suuri kytkeytymisaktiivisuus ja punertuminen on tyypillistä p-merkaptobentseenidiatsoniumsuoloille.

Mustuus saadaan aikaan diatsotypiassa sekoittamalla keskenään kahta tai useampaa kytkentäainetta [Kosar, Light-Sensitive Systems, Wiley & Sons, New York (1965), sivu 303]. Tätä tarkoitusta varten on tavallisesti välttämätöntä lisätä hiukan punertavaa sinikytKentäainetta, jonka kytkeytymisnopeus on samaa suuruusluokkaa kuin sen joukkoon sekoitetun kelta- ja ruskeakytkentäaineen.

On osoittautunut, että mikään tunnetuista 2-hydroksi-naftaleeni-johdannaisista ei sovellu p-merkaptobentseenidiatsoniumsuolojen kanssa värin mustuuden säätämiseen. Esimerkiksi paljon käytetyt 2-hydroksinaftaleeni-3-karboksylihapoamidit kytkeytyvät liian nopeasti ja muodostavat punertavia väriaineita. Myöskin kytkentäaineina tunnetut 1-hydroksi-naftaleeni-johdannaiset, esim. DE-AS 10 68 555:ssa mainitut, kytkeytyvät p-merkaptobentseenidiatsoniumsuolojen kanssa viininpunaisiksi väriaineiksi. Lopuksi kontrastirikkaina kytkentäaineina tunnettuja ovat DE-AS 12 40 738:n perusteella 1-hydroksi-4-alkyyli-naftaleeni-8-sulfoniamidi-johdannaiset. Näiden kytkeytymisaktiivisuus on kuitenkin niin suuri, että p-merkaptobentseenidiatsoniumsuolojen kanssa ei kyetä valmistamaan varastointikelpoisia, stabiileja diatsojäljennösmateriaaleja. DE-AS 20 00 819:ssä sinivärikytkentäaineina selostetaan 1-hydroksi-naftaleeni-3-sulfonihapto-8-sulfonihaptoamidi-johdannaisia, lähinnä yhdistelmänä p-aminobentseenidiatsoniumsuolojen kanssa. Yhdistelmänä p-merkaptobentseenidiatsoniumsuolojen kanssa nämäkin muodostavat punertavia, violetteja väriaineita, joita ei voi käyttää sinisyyden eikä mustuuden säätämiseen. DE-AS 12 29 844:n perusteella 1-hydroksi-naftaleeni-8-sulfonihaptoamidit, jotka voivat olla myös substituoituja, tunnetaan diatsotypiamateriaaleissa alkalinkuluttajina. Tästä ei voi mitenkään päätellä, että ne soveltuisivat kytkentäaineiksi. Sivelyliuokset, joissa on siinä selostettuja 1-hydroksinaftaleeni-4,8-disulfonihaptodiamideja, tummuvat paikoillaan ollessaan nopeasti eivätkä ne ole sanottavan käyttökelpoisia. Sama koskee DE-OS 17 72 697:ssä selostettuja 1-hydroksi-naftaleeni-4-sulfonihapto-8-sulfoniamideja.

Tehtävänä on sen vuoksi ollut sopivan kytkeytymisaktiivisuuden omaavien sinikytkentäaineiden löytäminen, jotka muodostavat p-merkaptobentseenidiatsoniumsuolojen kanssa neutraaleja - sinisiä väriaineita, jotka näiden ominaisuuksien perusteella soveltuvat myös värin mustuuden säätämiseen.

Keksinnön kohteena on täten kaksikomponenttinen diatsojäljennösmateriaali, joka koostuu kalvokantajasta ja sille levitetystä valonherkästä kerroksesta, jossa on valoherkkinä komponentteina ainakin yhtä bentseenidiatsoniumsuolaa ja ainakin yhtä kytkentäainetta, tunnettu siitä, että siinä on yhdistelmänä ainakin yhtä 2,5-dialkoksi-4-merkaptobentseenidiatsoniumsuolaa ja ainakin yhtä yhdistettä, jonka yleiskaava on



jossa R_1 ja R_2 ovat samoja tai erilaisia ja merkitsevät vetyä, alkyylä, alkenyyliä, aralkyyliä, aryyliä tai sykloalkyyliä, joissa voi edelleen olla substituentteja.

Bentseenidiatsoniumsuolana käytetään lähinnä 2,5-dialkoksi-4-aryylimerkaptobentseenidiatsoniumsuolaa, erityisesti 2,5-dietoksi-4-p-tolyylimerkaptobentseenidiatsoniumsuolaa, joka on tetrafluoriboraattinaan, sulfaattinaan tai kloridinaan kaksoissuolana, esim. sinkkikloridin kanssa.

Yleiskaavassa R_1 ja R_2 merkitsevät lähinnä alkyylä tai alkenyyliä, aryyliä, aralkyyliä tai sykloalkyyliä, jossa on enintään 10 hiiliatomia, joissa voi olla substituentteina alkyylä tai alkoksyylä, jossa on enintään neljä hiiliatomia, karboksyyli, asyyli, jossa on enintään kolme hiiliatomia, fenoksi, halogeeni, erityisesti kloori tai bromi, hydroksyyli tai mahdollisesti alkyylisubstituentin sisältävä amiini.

Aivan erityisen luotettaviksi ovat osoittautuneet yleiskaavan mukaiset yhdisteet, joissa R_1 vastaa mahdollisesti substituotua aryyliä ja R_2 mahdollisesti substituotua alkyylä, alkenyyliä, aralkyyliä tai sykloalkyyliä.

Yllättäen on keksitty, että nimenomaan keksinnön mukaiset 1-hydroksi-naftaleeni-3,8-disulfonihappoamidit muodostavat p-merkaptobentseenidiatsoniumsuolojen yhdistelmänä neutraalin-sinisiä väriaineita. Lisäksi on keksitty, että näiden yhdisteiden kytkeytymisnopeus on samaa suuruusluokkaa kuin fenoli- tai resorsyylihapojohdannaisien. Niitä voidaan siten käyttää näiden kytkentäaineiden yhdistelmänä edullisesti värin mustuuden säätämiseen.

Näiden yhdisteiden synteesi tapahtuu naftosulton-3-sulfo-kloridin kautta, jota on selostettu artikkelissa Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, Berlin (1923), osa 13,

sivu 1108. Tämä reagoi ammoniakkin tai amiinien kanssa 1-hydroksi-naftaleeni-3,8-disulfonihappoamideiksi. Koska 3-asemassa oleva sulfonihappokloridi-ryhmä kuitenkin on reaktiokykyisempi kuin sultoniryhmittymä, voidaan suorittaa myös kaksi reaktiota peräkkäin kahden erilaisen amiinin kanssa. Esimerkiksi naftosultoni-3-sulfokloridi reagoi huoneen lämpötilassa kvantitatiivisesti ylimäärin käytetyn aniliinin kanssa naftosultoni-3-sulfonihappoanilidiksi, ja tämä reagoi puolestaan huoneen lämpötilassa metyyliamiinin kanssa nopeasti ja kvantitatiivisesti 1-hydroksi-naftaleeni-3-sulfonihappoanilidi-8-sulfonihappometyyliamidiksi.

Liukoisuus vesipitoisiin tai orgaanisiin liuottimiin riippuu voimakkaasti tähteiden R_1 ja R_2 luonteesta. Tähteillä on tietty vaikutus myös kytkeytymisnopeuteen ja värisävyyn. Siten esimerkiksi 1-hydroksinaftaleeni-3,8-di-(alkyyli, aralkyyli, alkenyyli tai sykloalkyyli)-sulfoniamidit kytkeytyvät hiukan nopeammin ja ovat punertavampia kuin 1-hydroksi-naftaleeni-3-aryylisulfoniamido-8-alkyyli-sulfoniamidit. Vielä vihertävämpiä ovat 1-hydroksi-naftaleeni-3,8-di-(N-aryylisulfoniamidit). Jälkimmäiset ovat huonommin valoa kestäviä ja niillä on jonkin verran taipumusta kellastumiseen valon vaikutuksesta. Värin mustuuden säätämiseen soveltuvat erityisesti 1-hydroksi-naftaleeni-3-aryylisulfoniamido-8-alkyyli-sulfoniamidit, kuten 1-hydroksinaftaleeni-3-p-tolyylisulfoniamido-8-n-butyylisulfoniamidi. Reaktiossa käytettäviksi amiineiksi soveltuvat ammoniakkin ohella alkyyliamiinit, esim. metyyliamiini, etyyliamiini, n- tai iso-propyyliamiini, butyyliamiini, 2-etyyliheksyyliamiini tai detsyyliamiini, alkenyyliamiinit, esim. allyyliamiini, aralkyyliamiinit, esim. bentsyyliamiini, fenetyyliamiini, fenyylibutyliamiini, sykloalkyyliamiinit, esim. sykloheksyyliamiini, syklo-oktyyliamiini, 4-t-butyylisykloheksyyliamiini sekä aniliini-johdannaiset, joissa voi olla substituentteina amiini, alkyyli, alkoksi tai halogeeni, esim. toluidiini, ksylidiini, difluorianiliini, tribromianiliini, 4-morfoliino-2,5-dimetoksianiliini tai aminoasetofenoni. Myös alifaattiset tähteet voivat olla haitatta substituoituja. Huokeina teknillisinä amiineina ovat tarjolla esim. etanoliamiini, hydroksi-propyyliamiini, dietyyliaminoetyyliamiini, morfoliinopropyyliamiini, pyrrolidiinoetyyliamiini, 4-amino-(N-metyylipyrrolidiini), piperidiinobutyliamiini, butoksi-propyyliamiini, fenoksietyyliamiini tai aminopropionihappo.

Keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan valita esimerkiksi oheen liitetystä kaavakokoelmasta.

Kantajina voidaan käyttää esim. paperia tai kalvoa, jolloin valojäljennöskerros dispergoidaan lähinnä selluloosaesterin, esim. selluloosa-asetobutyraatin muodostamaan lakkakerrokseen.

Värin mustuuden säädössä tulevat kysymykseen lisäksi yksinkertaiset fenolijohdannaiset, esim. 2-hydroksidifenyyli, 2,2'-dihydroksidifenyyli, 2-hydroksietoksifenoli, 2-hydroksibentsoehappoamidi, 3,6-dimetyylifenoli Mannich-emäksinä tai resorsyylihappo johdannaisineen, esim. 2,4-dihydroksibentsoehappo, 2,4-dihydroksibentsoehappoamidi, 2,4-dihydroksibentsoehappoetanolihamidi tai 2,4-dihydroksi-bentsoehappoetyyliesteri.

Seuraavien esimerkkien tarkoituksena on selventää edelleen keksintöä, keksinnön piiriä kuitenkin näihin rajoittamatta.

Esimerkki 1

100 ml:n eriin liuosta, jonka valmistuksessa on käytetty

70 g selluloosa-asetopropionaattia

680 ml asetonia

120 ml metanolia

120 ml metyyliiglykolia

8 g viinihappoa

2,4 g boorihappoa

8 g 1-hydroksi-naftaleeni-3-sulfonihappo-p-toluididi-8-sulfonihappo-N-metyyliamidia (kaava 14)

liuotetaan sinkkikloridi-kaksoissuoloinaan

a) 0,64 g p-dietyyliaminobentseenidiatsoniumkloridia

b) 0,80 g 3-metyyli-4-pyrrolidiinobentseenidiatsoniumkloridia

c) 0,88 g 2,5-dibutoksi-4-morfoliino-bentseenidiatsoniumkloridia

d) 0,80 g 2,5-dietoksi-4-morfoliino-bentseenidiatsoniumkloridia

e) 0,56 g 2,5-dietoksi-4-p-tolyylimerkaptobentseenidiatsoniumkloridia

f) 0,56 g 2,5-dietoksi-4-karboksietylimerkaptobentseenidiatsoniumkloridia

g) 0,52 g 2,5-dimetoksi-4-p-tolyylimerkaptobentseenidiatsoniumkloridia.

Liuokset levitetään polyesterikalvolle märkápainon ollessa noin 100 g/m^2 ja kuivataan. Diatsomäärä mitoitetaan siten, että eri näytteiden kontrastit ovat suunnilleen samansuuruiset. Valotiehyt mitataan Macbeth Quantalog-Densitometer TD-205 -laitteella, jossa on Wratten 106 -suodin, tuoreen (I) ja kaksi, neljä ja seitsemän (II, III, IV) päivää kiihdytetyssä varastointikokeessa 60°C :ssa (Hot Box) vanhennetusta materiaalista alustan alla tapahtunutta valottamista seuranneen ammoniakilla suoritettun kehittämisen jälkeen. Seuraavaan taulukkoon kootut arvot osoittavat, että valotiheyden väheneminen p-merkaptotentseenidiatsoniumsuoloja käytettäessä on paljon vähäisempää kuin p-aminobentseenidiatsoniumsuoloja käytettäessä.

	Optinen tiheys (I)	Optisen tiheyden väheneminen		
		II	III	IV
a)	1,54	16 %	26 %	38 %
b)	1,55	44 %	67 %	79 %
c)	1,54	19 %	34 %	46 %
d)	1,56	21 %	34 %	52 %
e)	1,56	4 %	8 %	9 %
f)	1,50	5 %	9 %	11 %
g)	1,56	5 %	9 %	10 %

Esimerkki 2

100 ml:n eriin liuosta, jonka valmistuksessa on käytetty
 70 g selluloosa-asetopropionaattia
 680 ml asetonia
 120 ml metanolia
 120 ml metyyliiglykolia
 8 g viinihappoa
 2,4 g boorihappoa
 2,4 g tioureaa
 4 g 2,5-dietoksi-4-p-tolyylimerkaptobentseenidiatsonium-
 kloridia (kaksoissuolana sinkkikloridin kanssa)
 liuotetaan 0,4 g seuraavia kytkentäaineita:

- 2-hydroksi-3-naftoehappo-toluididia (Naphtol AS-D)
- 2-hydroksi-3-naftoehappo-N-morfoliinopropyyliamidia
(HCl-suolaa)
- 1-hydroksi-naftaleeni-3-sulfonihappoetanoliamidia (DE-AS
10 68 555:n mukainen)

- d) 1-hydroksi-naftaleeni-3-sulfonihappo-8-sulfonihappoamidia (DE-AS 20 00 819:n mukainen)
- e) 1-hydroksi-naftaleeni-3-sulfonihappo-8-sulfonihappo-n-butyylimidia (DE-AS 20 00 819:n mukainen)
- f) 1-hydroksi-naftaleeni-3,8-di(sulfonihappo-n-butyylimidia) (kaava 4)
- g) 1-hydroksi-naftaleeni-3-sulfonihappoanilidi-8-sulfonihapposykloheksyylimidi (kaava 8)
- h) 1-hydroksi-naftaleeni-3,8-di(sulfonihappoanilidia) (kaava 5)
- i) 1-hydroksi-naftaleeni-3-sulfonihappoanilidi-8-sulfonihappo- γ -metoksiopropyylimidia (kaava 10).

Liuokset levitetään polyesterikalvolle märkäpainon ollessa noin 100 g/m^2 ja kuivataan. Sen jälkeen kalvoja valotetaan porrastetun valokiilan alla ja kehitetään sitten ammoniakilla. Hunterlab Color Difference-Meter D 25/D 28-laitteella halogeenilamppua käyttäen mitataan värinkylläisyysaste läpikulkevassa valossa. L:n (värisyvyys) vakioarvon ollessa = 44,0 määritetään aritmeettisesti sinisen (-b) ja punaisen (+a) suhde, jonka puhtaan sinisen, jossa punaisen osuus on pieni, osalta on oltava mahdollisimman suuri. Seuraavassa on esitetty kokeiden a-i osalta värisävyn kuvaus -b/+a-arvoineen.

a) violetti	(1,78)
b) violetti	(1,64)
c) viininpunainen	(0,61)
d) violetti	(1,81)
e) violetti	(2,05)
f) sininen, jossa lievä punavivahdus	(3,02)
g) koboltinsininen	(3,49)
h) berliininsininen	(4,58)
i) koboltinsininen	(3,23)

Keksinnön mukaisilla yhdisteillä saadaan toivotunlaisia neutraaleja sinisävyjä. Huomionarvoista on, että sulfonihappoamidiryhmän korvaaminen sulfonihappoanilidiryhmällä vähentää edelleen väriaineen punaisen osan osuutta.

Esimerkki 3

Valmistetaan perusliuos, jossa on

80 ml vettä

700 ml isopropanolia

60 ml muurahaishappoa

6 g 2-merkaptobentstiatsolia

6 g 2,4-dihydroksibentsoehappoetanoliamidia

16 g 2,2'-dihydroksidifenyyliä

12 g sulfosalisyylihappoa

8 g viinihappoa

2 g boorihappoa

28 g 2,5-dietoksi-4-p-tolyylimerkaptobentseenidiatsonium-
kloridia sinkkikloridi-kaksoissuolanaan ja
85 ml:n erää kohden tätä liuosta lisätään ja liuotetaan 0,25 g seu-
raavia kytkentäaineita:

a) 1-hydroksi-naftaleeni-4-metyyli-8-sulfonihappo-N-n-butyyl-
liamidi (DE-kuulutusjulkaisu 1 240 738)

b) 1-hydroksi-naftaleeni-4-sulfonihappoanilidi-8-sulfonihap-
po-N-metyyliamidi (DE-kuulutusjulkaisu 1 229 844)

c) 1-hydroksi-naftaleeni-4,8-di(sulfonihappo-N-sykloheksyy-
liamidi)

d) 1-hydroksi-naftaleeni-4-sulfonihappo-8-sulfonihappo-N-
(β -dietyyliaminoetyyliamidi) (DE-hakemusjulkaisu 1 772 697)

e) 2-hydroksi-naftaleeni-4-sulfonihappo-8-sulfonihappo-N-n-
butyyliamidi (DE-kuulutusjulkaisu 2 000 819)

f) 1-hydroksi-naftaleeni-3-sulfonihappo-3',4'-dikloorianili-
di-8-sulfonihappo-N-allyyliamidi (esillä olevan keksinnön kaavan 15
mukainen yhdiste)

g) 1-hydroksi-naftaleeni-3-sulfonihappo-p-anisididi-8-sulfo-
nihappo-N-metyyliamidi (esillä olevan keksinnön kaavan 13 mukainen
yhdiste)

h) 1-hydroksi-naftaleeni-3-sulfonihappo-p-toluididi-8-sulf-
onihappo-N-metyyliamidi (esillä olevan keksinnön kaavan 14 mukainen
yhdiste)

i) 2,3-dihydroksinaftaleeni-6-sulfonihappo-N- β -hydroksietyy-
liamidi (US-patenttijulkaisu 2 537 098, palsta 2, rivi 45)

j) 2,3-dihydroksinaftaleeni-6-sulfonihappoamidi (US-patent-
tijulkaisu 2 537 098)

k) 2,7-dihydroksinaftaleeni-3,6-disulfonihappoamidi (US-patenttijulkaisu 2 560 137)

l) 2,7-dihydroksinaftaleeni-3,6-disulfonihappoanilidi (US-patenttijulkaisu 2 560 137)

m) 1-hydroksi-2-morfolinometyyli-4-metyylinaftaleeni-8-sulfonihappoamidi (US-patenttijulkaisu 3 664 840, vaatimus 8)

n) 1-hydroksi-2-pyrrolidinometyyli-4-metyylinaftaleeni-8-sulfonihappoamidi (US-patenttijulkaisu 3 664 840)

o) N-(3'-hydroksi-2'-naftoyyli)-N'-fenyyliurea (US-patenttijulkaisu 3 761 263, palsta 3, rivi 40)

p) 2-hydroksi-3-naft-2'-metyylianiilidi (Research Discl. 1973 116, sivu 36, oikea palsta, n:o 1)

q) 2,3-dihydroksinaftaleeni (Research Discl. 1973 116, sivu 36, oikea palsta, n:o 2)

r) 1-hydroksinaftaleeni-3,8-di-(sulfonihappo-N-n-butyylimidi) (esillä olevan keksinnön kaavan 4 mukainen yhdiste)

s) 1-hydroksinaftaleeni-3-sulfonihappoanilidi-8-sulfonihappo-N-metyylimidi (esillä olevan keksinnön kaavan 6 mukainen yhdiste).

Liuoksia a-s levitetään kutakin ensimmäisessä tapauksessa heti (A), toisessa tapauksessa kuuden tunnin (B) ja kolmannessa tapauksessa 24 tunnin (C) kuluttua kerrokseksi selluloosa-asetopropionaatilla lakatulle polyesterikalvolle. Jo tuoreet liuokset a-e ovat huomattavasti tummempia kuin liuokset f-h ja vastaavasti kuultojäljennöspohja on kuvanmukaisen valotuksen ja kehityksen jälkeen materiaalien a-e osalta alunalkaen tummempi. Alan tekniikassa kauttaaltaan tavanomaisen 6-tuntisen varastoinnin jälkeen (B) 1-hydroksi-naftaliini-4,8-johdannaisilla ei enää saada käyttökelpoisia valojäljennöskalvoja. Kuultojäljennöspohja on selvästi tumma.

Tämän ilmaisemiseksi lukuina, vaaleus (L-arvo, maksimi = 100) mitataan remissiona Hunterlab Modell D 25 -laitteella ja luvut on koottu seuraavaan taulukkoon:

Liuos	a	b	c	d	e	f	g	h
A:n mukainen	82,9	85,9	85,5	83,9	86,2	88,1	88,0	88,2
B:n mukainen	74,2	81,5	80,4	69,2	75,6	87,8	86,7	86,9
C:n mukainen	56,2	72,6	68,0	53,8	61,4	85,2	83,6	83,5

Samanlaisia tuloksia osoittavat myös varastointikokeet (55°C/suht. kosteus 35 %/72 tuntia) materiaaleilla a-h, jotka on valmistettu tuoretta liuosta käyttäen. Materiaalin a pohja on sininen, materiaalien b-e siniharmaa, ja materiaalien f-h vaaleanharmaa -lievästi harmaa.

Vastaavat tulokset liuoksille i-s:

Liuos	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r	s
A:n mukainen	88,5	88,4	88,5	86,6	87,8	87,3	89,1	88,9	87,3	89,6	89,8
B:n mukainen	78,9	77,0	80,5	78,5	85,0	84,8	70,4	70,1	60,4	87,2	87,1
C:n mukainen	63,9	60,1	64,8	65,3	81,2	81,0	*	*	39,0	83,7	83,6

* väriaine koaguloituu.

US-patenttijulkaisun 2 537 098 mukaiset yhdisteet i) ja j) antavat violetteja puolissävyjä. Liuosten seisottua kuusi tuntia tausta on muuttunut liuokseen muodostuneen väriaineen vaikutuksesta käyttökelvottoman violetiksi.

US-patenttijulkaisun 2 560 137 mukaiset yhdisteet k) ja l) antavat ruskeanpunaisia puolissävyjä. Kuultojäljennösten tausta liuoksilla, jotka eivät ole aivan tuoreita, on likaisen violetti.

US-patenttijulkaisun 3 761 263 mukainen yhdiste o) ja julkaisun Res. Discl. 1973, 116 mukainen yhdiste p) kytkeytyy nopeasti, lyhyen ajan kuluttua tausta on sininen, ja tästä jonkin ajan kuluttua ennenaikaisesti muodostunut kytkentäväri saostuu liuoksesta.

Vielä nopeammin, mutta violetin värisenä kytkeytyy julkaisun Res. Discl. 1973, 116 mukainen yhdiste q), joka on täysin käyttökelvoton.

US-patenttijulkaisun 3 664 840 mukaiset kytkentäaineet m) ja n) muistuttavat eniten esillä olevan keksinnön mukaisia yhdisteitä r) ja s). Mutta liuokset m) ja n) tummuvat kuitenkin huomattavasti nopeammin kuin liuokset r) ja s). Siinä tapauksessa että liuokset poistetaan kohteesta heti kytkentäaineen liuettua, saadaan kuultojäljennöksiä, joilla on verrattain vaalea tausta. Sen sijaan silloin kun liuosten annetaan vaikuttaa kohteeseen useita tunteja, esillä olevan keksinnön mukaisilla liuoksilla r) ja s) saadaan käyttökelpoinen kuultojäljennöstausta, kun taas liuoksilla m) ja n) saatu tausta vaikuttaa likaiselta.

Lisäksi värisävy on stabiilimpi käytettäessä keksinnön mukaisia yhdisteitä. Sekä tuoreilla että 24 tunnin ikäisillä liuok-

silla r) ja s) saadaan sinivivahteisia harmaita puolissävyjä. Tuoreilla liuoksilla m) ja n) saadaan ruskeavivahteisia harmaita puolissävyjä, sen sijaan vastaavilla 24 tunnin ikäsillä liuoksilla sävy on muuttunut: saadaan vain ruskeita puolissävyjä. Värin sininen osa häviää tuntemattomasta syystä voimakkaasti liuosten m) ja n) seisoessa.

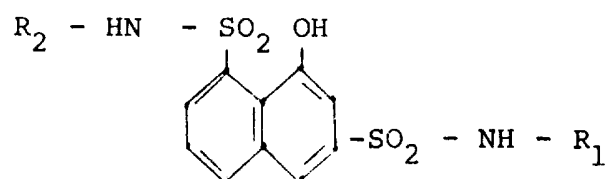
Esimerkki 4

Selluloosa-asetobutyraatilla lakattu kuultopaperi pinnoitetaan seuraavan koostumuksen omaavalla liuoksella:

- 40 ml vettä
- 350 ml isopropanolia
- 30 ml jääetikkaa
- 10 g tolueenisulfonihappoa
- 1,5 g 1-hydroksi-naftal ni-3-sulfonihappo-p-kloorianilidi-8-sulfonihappo-n-butyylimididia (kaava 17)
- 10 g 2,4-dihyoksibentsoehappoa
- 3 g pyrokatekiinimonohydroksietyylietteriä
- 3 g 2-hydroksibentsoehappomidia
- 14 g 2,5-dietoksi-4-p-tolyylimerkapto-bentseenidiatsonium-kloridia sinkkikloridi-kaksoissuolana.

Kun valmis materiaali valotetaan kuvanmukaisesti kuultopaperilla olevan lyijykynäpiirustuksen alta, saadaan kopio, jossa tummat viivat ovat vaaleanharmaalla pohjalla.

Yhtä hyviä tuloksia saadaan 1-hydroksi-naftaleeni-3-sulfonihappoanilidi-8-sulfonihappo-morfoliino-propyyliamidilla (kaava 12) tai 1-hydroksi-naftaleeni-3,8-di(sulfonihappo-n-butyylimidilla) (kaava 4).

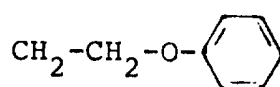
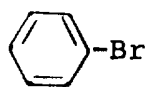
Kaavakokoelma

N:o	R ₁	R ₂	Sp. (°C)
1	H	H	248
2	CH ₃	CH ₃	203
3			194
4	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	157
5			212
6		CH ₃	172
7		n-C ₄ H ₉	158
8			201
9		CH ₂ -CH ₂ -OH	173
10		CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃	175
11		CH ₂ -CH ₂ -	ei kiteinen
12		CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NO.HCl	155
13	-OCH ₃	CH ₃	174
14	-CH ₃	CH ₃	192
15	-Cl Cl	CH ₂ -CH=CH ₂	148

N:o

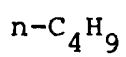
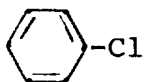
 R_1 R_2 Sp. ($^{\circ}\text{C}$)

16



ei kiteinen

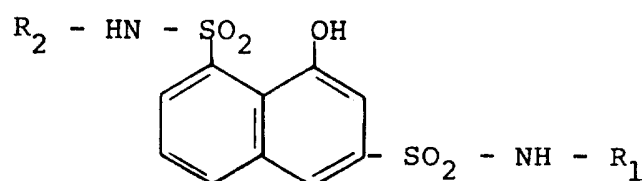
17



168

Patenttivaatimukset:

1. Kaksikomponenttinen diatsovalokopiomateriaali, jonka muodostaa kalvokantaja ja sille levitetty valonherkkä kerros, joka sisältää valonherkkinä komponentteina ainakin yhtä bentseenidiatsoniumsuolaa ja ainakin yhtä kytkentäainetta, t u n n e t t u siitä, että se on yhdistelmä, jossa on ainakin yhtä 2,5-dialkoksi-4-merkaptobentseenidiatsoniumsuolaa ja ainakin yhtä yhdistettä, jonka yleiskaava on



jossa R_1 ja R_2 ovat samoja tai erilaisia ja merkitsevät vetyä, alkyyliä, alkenyyliä, aralkyyliä, aryyliä tai sykloalkyyliä, joissa voi edelleen olla substituentteja.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että se sisältää bentseenidiatsoniumsuolana 2,5-dialkoksi-4-aryylimerkaptobentseenidiatsoniumsuolaa.

3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että se sisältää bentseenidiatsoniumsuolana 2,5-dietoksi-4-p-tolyylimerkaptobentseenidiatsoniumsuolaa.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että R_1 ja R_2 vastaavat alkyyliä tai alkenyyliä, aryyliä, aralkyyliä tai sykloalkyyliä, joissa on enintään 10 hiiliatomia.

5. Patenttivaatimusten 1 ja 4 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että R_1 :ssä ja R_2 :ssa on substituenttina alkyyli tai alkoksyyli, jossa on enintään 4 hiiliatomia, karboksyyli, asyyli, jossa on enintään 3 hiiliatomia, fenoksi, halogeeni, erityisesti kloori tai bromi, hydroksyyli tai mahdollisesti alkyyli substituentin sisältävä amiini.

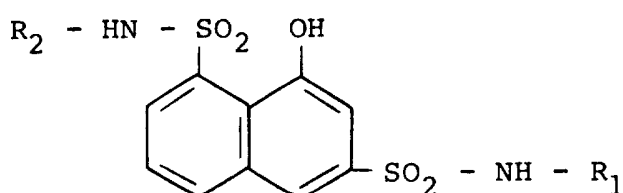
6. Patenttivaatimusten 1, 4 ja 5 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että R_1 vastaa mahdollisesti substituoitua aryyliä ja R_2 mahdollisesti substituoitua alkyyliä, alkenyyliä, aralkyyliä tai sykloalkyyliä.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen materiaali, tunnettu siitä, että R_1 vastaa fenyyliähdettä ja R_2 butyyliähdettä.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen materiaali, tunnettu siitä, että valonherkässä kerroksessa on lisäksi ainakin yhtä fenolijohdannaisista, resorsyylihappoa ja/tai resorsyylihappojohdannaisia.

Patentkrav:

1. Tvåkomponent-diazotypmaterial som består av en skikt-bärare och ett på denna anbringat ljuskänsligt skikt, vilket som ljuskänsliga komponenter åtminstone innehåller ett bensoldiazoniumsalt och åtminstone ett kopplingsmedel, k ä n n e t e c k n a t av kombinationen av åtminstone ett 2,5-dialkoxi-4-merkaptobensoldiazoniumsalt och åtminstone en förening med den allmänna formeln



vari R_1 och R_2 är lika eller olika och betyder väte, alkyl, alkenyl, aralkyl, aryl eller cykloalkyl, vilka ytterligare kan vara substituerade.

2. Material enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det som bensoldiazoniumsalt innehåller ett 2,5-dialkoxi-4-arylmerkaptobensoldiazoniumsalt.

3. Material enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att det som bensoldiazoniumsalt innehåller 2,5-dietoxi-4-p-tolylmerkaptobensoldiazoniumsalt.

4. Material enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att R_1 och R_2 betecknar alkyl, eller alkenyl, aryl, aralkyl eller cykloalkyl med upp till 10 kolatomer.

5. Material enligt patentkraven 1 och 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att R_1 och R_2 substituerats med alkyl eller alkoxi med upp till 4 kolatomer, med karboxyl, med acyl med upp till 3 kolatomer, med fenoxi, med halogen, isynnerhet klor eller brom, med hydroxyl eller med eventuellt alkylsubstituerad amin.

6. Material enligt patentkraven 1, 4 och 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att R_1 är en eventuellt substituerad aryl och R_2 betecknar eventuellt substituerad alkyl, alkenyl, aralkyl eller cykloalkyl.

7. Material enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att R_1 är en fenylrest och R_2 är en butylrest.

8. Material enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att dessutom är ett fenolderivaten, resorcylsyra och/eller ett resorcylsyraderivat för handen i det ljuskänsliga skiktet.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 2 537 098 (95-6), 2 560 137 (95-6), 3 664 840 (G 03 C 1/58), 3 761 263 (G 03 C 1/58).

Muita julkaisuja:-Andra publikationer: Research Disclosure 1973, 116: 35-7.