



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8105190**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Diazoniumsulfonaten, alsmede de toepassingen ervan.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C07C 113/04, C07C 143/08, C07C 149/32, C07D 295/12, C08G 63/10, C08G 65/04, G03C 1/58, G03C 5/34.
- ⑦1 Aanvrager: James River-Graphics, Inc. te South Hadley, Massachusetts, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8105190.
- ②2 Ingediend 16 november 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 18 november 1980.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 208072 .
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 16 juni 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Diazoniumsulfonaten, alsmede de toepassingen ervan.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op nieuwe lichtgevoelige diazoniumverbindingen, de bereiding ervan alsmede hun toepassingen.

- 5 Meer in het bijzonder heeft de onderhavige uitvinding betrekking op diazoniumtrifluormethaansulfonaten en preparaten, die deze sulfonaten bevatten en die toepasbaar zijn in diazotypiematerialen. Volgens een ander aspect van de onderhavige uitvinding zijn deze diazoniumtrifluormethaansulfonaten geschikt als latente polymerisatieinitieermiddelen
- 10 voor de fotopolymerisatie van een polymeriseerbaar systeem.

- Diazotypiefotoreproductie is vanzelfsprekend een standaardwerkwijze in de grafische kunst. De toetssteen van diazografiewerkwijze is de lichtgevoeligheid van aromatische diazozouten en het feit, dat dergelijke zouten twee verschillende typen reacties ondergaan: [1] vervan-
- 15 ging of ontleding, waarbij stikstof verloren gaat of ontwikkelt als stikstofgas en een of ander ander atoom of groep bindt aan de benzeenring in de plaats ervan en [2] "koppeling", waarbij de stikstof van de diazogroep wordt vastgehouden en de zouten reageren met bepaalde koppelbare kleurvormende componenten, d.w.z., een "koppelingsmiddel" of
- 20 "azo-koppelingscompoment" om de vorming van een azokleurstof te bewerkstelligen.

- Bij positief werkende diazoprocessen wordt een lichtgevoelig diazozoutpreparaat, welke gevoelig gemaakte formulering in het algemeen een diazoverbinding, een koppelingscomponent of kleurvormer en een zure
- 25 koppelingsremmer bevat, aangebracht op een drager of basis, die papier of een transparante film kan zijn, zoals celluloseacetaat of een met kunststof beklede basisdrager voor het vormen van een positief werkend materiaal. Het positief werkende materiaal wordt van een beeld voorzien door het eerst door een moedertransparant of origineel te belichten.
- 30 Het licht bij de belichtingstrap moet voldoende energie leveren om de diazoverbinding in de gebieden, die overeenkomen met de lichte achtergrond van het origineel te vernietigen.

- De fotochemische gevoeligheid van verbindingen, die gewoonlijk worden toegepast in diazotypiefotografische reproductiematerialen ligt
- 35 in het langere ultravioletgebied van het spectrum en is geconcentreerd rond 400 nm (nanometer), één nm is gelijk aan één millimicron of 10^{-9} m; derhalve worden metaalhalogenide kwiklampen van middelmatige druk in het algemeen gebruikt voor de uitvoering van deze trap. Als gevolg wordt dat deel van de diazobekleding, dat niet beschermd is
- 40 tegen de ultraviolette straling door het beeld van het origineel een

kleurloos produkt, dat niet in staat is te koppelen met de koppelingscomponent, die in het algemeen een aromatisch amine, fenol of alifatische verbinding, die actieve methyleengroepen bevat, is voor het vormen van gekleurde oxyazo- of aminoazoverbindingen, bekend als azokleurstoffen. De niet beïnvloede diazoverbinding, die achterblijft in die gebieden, die niet door het licht zijn getroffen is echter in staat een azokleurstof te vormen door reactie met de koppelingscomponent wanneer het milieu alkalisch is gemaakt om de zure remmer te neutraliseren. Waar derhalve ook een opaque lijn was op het origineel verschijnt een kleurstoflijn op de copie. Positief werkend, diazotypiefotoreproductiemateriaal wordt in het algemeen alkalisch gemaakt of de pH wordt ingesteld, hetzij door het materiaal te impregneren met ammoniakdampen hetzij het door een alkalische ontwikkelingsoplossing te leiden. Zie in het algemeen de Amerikaanse octrooischriften 1.444.469, 1.628.279, 2.217.189, 2.286.701, 2.429.249 en 2.694.009, de Duitse octrooischriften 56.606, 111.416, 487.247 en 515.205, en de Britse octrooischriften 234.818, 281.604 en 521.492.

In sensibiliserende formuleringen zijn de diazoverbindingen gewoonlijk in de vorm van gestabiliseerde verbindingen van zure zouten zoals zinkchloride, cadmiumchloride, tin(IV)chloride en tetrafluorbooraatzouten, alsmede hexafluorfosfaat-zouten. Deze zouten worden gebruikt om de diazo te stabiliseren en ook om de houdbaarheidskwaliteit of de opslag van gesensibiliseerd diazotypiemateriaal te vergroten.

Het is voorts algemene praktijk enkele middelen te verschaffen voor het remmen van de drukontkleuring en beeldervaging. Om dit doel te bereiken worden verschillende toevoegsels in het algemeen in diazoformuleringen gebruikt, zoals thioureum, thioureumderivaten en andere soortgelijk werkende verbindingen.

Niettegenstaande het gebruik van verschillende stabilisatoren en toevoegsels in diazotypieformuleringen, zijn de stabiliteit of de opslageigenschappen van diazotypiematerialen niet geheel bevredigend geworden, in het bijzonder in diazotypiematerialen, die gesensibiliseerd zijn met formuleringen onder toepassing van diazoverbindingen, die de aandacht verdienen vanwege hun grote koppelingsactiviteit en/of instabiliteit.

Bij het formuleren van een sensibiliserende formulering is bovendien hoe groter de oplosbaarheid van de diazoverbindingen in het oplosmiddelsysteem is, des te minder oplosmiddel in het algemeen vereist is om de gewenste of vooraf bepaalde hoeveelheid diazo in oplossing te verkrijgen en des te minder waarschijnlijk problemen ontmoet worden met

verschijnselen zoals "troebeling". Bovendien is, hoe groter de oplosbaarheid van de diazo is, hoe groter de mogelijke vulling daarvan in het oplosmiddelsysteem is, hetgeen vanzelfsprekend voor een dichter beeld zorgt. Derhalve is hoe groter de oplosbaarheid is van een lichtgevoelige diazoverbinding, hoe groter de praktische en economische doelmatigheid ervan is bij het gebruik ervan.

De karakteristieke fotoëntleding van bepaalde aromatische diazozouten heeft eveneens geresulteerd in zouten, die toepasbaar zijn in de rol van een latent polymerisatieinitieermiddel voor polymeriseerbare systemen, zoals de systemen beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.816.279, 3.816.280, 3.816.281, 3.817.845, 3.817.850, 3.835.003, 3.997.344, 4.054.451, 4.054.452, 4.054.732, 4.056.393, 4.076.536, 4.080.274 en 4.091.194. Vanzelfsprekend bezitten diazoniumzouten, die met succes kunnen worden toegepast in diazotypiefotoreproductiesystemen en bovendien als latente polymerisatieinitieermiddelen, een toegenomen handelswaarde tengevolge van hun veelvoudige belangrijke gebruiksmogelijkheden.

Dientengevolge is het een eerste oogmerk van de onderhavige uitvinding nieuwe zouten van diazoverbindingen te verschaffen, die kunnen worden toegepast voor het verschaffen van verbeterde lichtgevoelige diazoformuleringen.

Een ander oogmerk van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van nieuwe diazozoutpreparaten met verbeterde stabiliteit, houdbaarheid en verenigbaarheid met kunststofmaterialen, die gebruikt worden als dragers in diazotypiefotoreproductiematerialen.

Een verder oogmerk is het verschaffen van een diazozout, dat niet alleen toepasbaar is in een positief werkend diazografiesysteem, maar ook in een negatief werkend diazografiesysteem.

Nog een verder oogmerk van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een nieuwe diazoniumverbinding met een verbeterde oplosbaarheid in organische oplosmiddelen.

Voorts is een oogmerk van de onderhavige uitvinding het verschaffen van een diazoverbinding, die eveneens een geschikt latent polymerisatieinitieermiddel is voor de fotopolymerisatie van bepaalde fotopolymeriseerbare systemen.

Een ander belangrijk oogmerk van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een economische werkwijze voor de bereiding van een verscheidenheid aan diazozoutverbindingen en het economische gebruik van vele diazoverbindingen praktisch mogelijk te maken, waarvan tot dusverre werd aangenomen, dat deze niet economisch of moeilijk te be-

reiden zijn.

Nog een ander oogmerk van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van verbeterde diazotypiefotoreproductiematerialen en werkwijzen voor de toepassing daarvan.

- 5 Andere oogmerken, kenmerken en voordelen zullen voor de deskundigen duidelijk worden na het bestuderen van de beschrijving en de bijgevoegde conclusies.

SAMENVATTING VAN DE UITVINDING

De hiervoor vermelde oogmerken van de onderhavige uitvinding worden gerealiseerd door middel van bepaalde nieuwe diazoniumzouten. Derhalve worden volgens de onderhavige uitvinding nieuwe, lichtgevoelige diazoverbindingen verschaft, welke verbindingen diazoniumtrifluormethaansulfonaten zijn, hier ook aangeduid als diazoniumtriflaten, d.w.z. de trifluormethylsulfonzuurzouten van diazoverbindingen, en een werkwijze voor de bereiding ervan.

Volgens een andere uitvoeringsvorm van de uitvinding worden diazografieformuleringen verschaft, die een diazoniumtriflaat (een diazoniumzout van trifluormethylsulfonzuur), een diazokoppelingscomponent en een zure koppelingsremmer bevat, welke diazografieformulering geschikt is voor het verschaffen van lichtgevoelige diazotypiematerialen, die een laag-materiaal bevatten, dat met deze formulering gesensibiliseerd is.

Een andere uitvoeringsvorm van de uitvinding heeft betrekking op een diazografiepreparaat, dat een nieuwe diazoniumtriflaatverbinding en een enolisch, bij voorkeur fenolisch geblokkeerd koppelingsmiddel of voorprodukt van een azokoppelingscomponent, die is aangepast om te worden omgezet bij aanwezigheid van een zuur tot een actieve azokoppelingscomponent bevat, welk preparaat kan worden aangebracht op een diazotypiemateriaal, dat een laag-materiaal bevat, dat met het preparaat gesensibiliseerd is. Een dergelijke diazotypiemateriaal is bruikbaar bij de negatief werkende diazotypiefotoreproductie.

Een andere uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding omvat het gebruik van diazoniumtriflaten als latente polymerisatieinitieermiddelen in preparaten, die het triflaat en cyclische ester, bijvoorbeeld lacton, een monomeer of voorpolymeerepoxyde, een cyclische ether zoals een oxethan of mengsels daarvan bevat, voor de daarop volgende polymerisatie van het preparaat tot een groter molecuulgewicht na blootstelling aan bestraling.

Meer in het bijzonder zijn de nieuwe diazoniumtriflaten van de onderhavige uitvinding de trifluormethylsulfonzuurzouten van een diazo-

verbinding, die kan worden voorgesteld door de algemene formule 1, waarin $\text{D}^+-\text{N}=\text{N}-$ het kation is van een organische diazoverbinding, d.w.z. het kation van elke diazoniumverbinding en in het bijzonder bekende diazoniumverbindingen, die gebruikt worden in diazografieformule-

5 ringen voor diazotypiefotoreproductie, bijvoorbeeld de diazoniumverbinding beschreven in de Amerikaanse octrooischrift 2.661.291, 2.694.010, 2.727.820, 2.861.065, 2.948.613, 3.082.200, 3.134.675, 3.164.468, 3.203.803, 3.255.011, 3.386.828, 3.407.066 en 3.816.280. Dienovereen-

10 komstig kan D^+ elke niet gesubstitueerde of gesubstitueerde mono- of polycyclische aryl- of heterocyclische aromatische groep zijn, maar deze groep wordt bij voorkeur gekozen uit de groep bestaande uit niet gesubstitueerd of gesubstitueerd fenyl, naftyl, antryl, fenantryl en azo-

heterocyclische aromatisch. Voorbeelden van substituenten daarvan zijn substituenten gekozen uit de groep bestaande uit bijvoorbeeld een al-

15 kyl, alkylamino, dialkylamino, arylamino, aralkylamino, fenoxo, fenyl, fenylthioether, morfolino, piperidino, pyrrolidino, hexamethyleenimino, halogeen, alkoxy, cycloalkyl en piperazino groep. Het type, de plaats en het aantal substituenten zijn zonder beperking, behalve natuurlijk met betrekking tot in het algemeen toepasbare chemische principes. Het

20 meest waarschijnlijk zullen deze vastgesteld of gekozen worden volgens de uiteindelijke toepassing van het diazoniumtriflaat. Op de paraplaats gesubstitueerde verbindingen zijn in het algemeen het meest geschikt en toepasbaar gebleken voor diazografiedoeleinden. Voorts zijn de alkyl- en alkoxygroepen, die de voorkeur verdienen, alkyl- en alkoxygroepen

25 met 1 tot 8 koolstofatomen, zijn de arylgroepen, die de voorkeur verdienen, groepen met 6 tot ongeveer 10 koolstofatomen en zijn de cycloalkylgroepen, die de voorkeur verdienen, groepen met 3 tot ongeveer 8 koolstofatomen. Een voorbeeld van een azaheterocyclische aromatische groep is een pyridylgroep, bijvoorbeeld een aminopyridinederivaat.

30 De diazoniumtriflaten worden bereid als het reactieproduct van trimethylsulfonzuur of een zout daarvan en een diazoniumverbinding.

Het trifluormethylsulfonzuur of zout daarvan, dat gebruikt wordt voor de bereiding van het diazozout van de onderhavige uitvinding, kan in de vorm zijn van het zuur of elk van de zouten daarvan, en is het

35 meest bij voorkeur in een vorm, die meer oplosbaar is in het reactiemedium dan het bereide diazoniumtrifluormethaansulfonaat (diazotriflaat). Het trifluormethylsulfonzuurreagens kan worden voorgesteld door MOSO_2CF_3 , waarin M waterstof, een metaal- of ander kation voorstelt, zoals bijvoorbeeld K, Na of ammoniumzouten.

40 De diazoverbindingen, die gebruikt kunnen worden volgens de onder-

havige uitvinding voor de reactie met het triflaaat kunnen worden voorgesteld door de algemene formule:

$(D)^- -N=NX$, waarin $(D)^-$ $-N=N-$ dezelfde betekenis heeft als hiervoor en X een anion voorstelt, dat in staat is een stabiele diazoverbinding voort

5 te brengen. In principe kan elke diazoniumverbinding en in het bijzonder bekende diazoniumverbindingen, die gebruikt worden in diazografie-formuleringen voor diazotypiefotoreproductie, worden toegepast, bijvoorbeeld zoals de diazoniumverbindingen beschreven in de hiervoor vermelde Amerikaanse octrooischriften. Tot voorbeelden van diazoniumver-
10 bindingen behoren de verbindingen gevormd uit de volgende lijsten van kationvoorbeelden $(D)^+ -N = N^+$ en anionvoorbeelden $(X)^-$, welke lijsten niet als limitatief bedoeld zijn.

KATIONEN:

- (1) p-chloorbenzeendiazonium;
- 15 (2) 2,4-dichloorbenzeendiazonium;
- (3) 2,5-dichloorbenzeendiazonium;
- (4) 2,4,6-trichloorbenzeendiazonium;
- (5) p-methoxybenzeendiazonium;
- (6) o-methoxybenzeendiazonium;
- 20 (7) 2-chloor-4-(dimethylamino)-5-methoxybenzeendiazonium;
- (8) 4-chloor-2,5-dimethoxybenzeendiazonium;
- (9) 2,4',5-triethoxy-4-bifenyldiazonium [2,5-diethoxy-4-(p-ethoxyfenyl)benzeendiazonium];
- (10) 2,5-dimethoxy-4'-methyl-4-bifenyldiazonium [2,5-dimethoxy-25 4-(p-tolyl)benzeendiazonium];
- (11) 2,5-diethoxy-4-(fenylthio)benzeendiazonium;
- (12) 2,5-diethoxy-4-(p-tolylthio)benzeendiazonium;
- (13) p-morfolinobenzeendiazonium;
- (14) 2,5-dichloor-4-morfolinobenzeendiazonium;
- 30 (15) 2,5-dimethoxy-4-mofolinobenzeendiazonium;
- (16) 4-(dimethylamino)naftaleendiazonium;
- (17) 4-N,N-dimethylaminobenzeendiazonium;
- (18) 4-N,N-diethylaminobenzeendiazonium;
- (19) 4-N-ethyl-N-hydroxyethylaminobenzeendiazonium;
- 35 (20) 4-N-methyl-N-hydroxyethylaminobenzeendiazonium;
- (21) 4-N-ethylaminobenzeendiazonium;
- (22) 4-N,N-diethylamino-2-methylbenzeendiazonium;
- (23) 4-N-ethyl-N-benzylaminobenzeendiazonium;
- (24) 4-N,N-diethylamino-3-chloorbenzeendiazonium;
- 40 (25) 4-N-morfolino-2,5-diethoxybenzeendiazonium;

- (26) 4-(p-tolylthio)-2,5-diethoxybenzeendiazonium;
- (27) 4-(p-chloorfenoxy)-2,5-diethoxybenzeendiazonium;
- (28) 4-(p-ethoxyfenyl)-2,5-diethoxybenzeendiazonium;
- (29) 4-N,N-bis(β-hydroxyethyl)aminobenzeendiazonium;
- 5 (30) 4-N-pyrrolidino-3-methylbenzeendiazonium;
- (31) 4-N-(2,6-dimethylmorfolino)benzeendiazonium;
- (32) 4-N-piperidinobenzeendiazonium;
- (33) 4-N-pyrrolidinobenzeendiazonium;
- (34) 4-N-hexamethyleeniminobenzeendiazonium;
- 10 (36) 4-N-(N'-methylpiperazino)benzeendiazonium;
- (37) 4-N-{N-(3-azabicyclo[3.2.2]nonaan)}benzeendiazonium;
- (38) 4-N-[N'-(β-hydroxyethyl)piperazino]benzeendiazonium;
- (39) 4-N-(N'-acetyl)piperazino)benzeendiazonium;
- (40) 4-N-morfolino-2,5-diisopropoxybenzeendiazonium;
- 15 (41) 4-N-azacycloheptaan-2,5-diethoxybenzeendiazonium;
- (42) 6-dimethylamino-3-pyridinediazonium;
- (43) 6-diethylamino-3-pyridinediazonium;
- (44) 6-methylamino-3-pyridinediazonium;
- (45) 6-ethylamino-3-pyridinediazonium;
- 20 (46) 6-morfolino-3-pyridinediazonium;
- (47) 6-piperazino-3-pyridinediazonium;
- (48) 6-benzylamino-3-pyridinediazonium;
- (49) 6-p-toluidino-3-pyridinediazonium;
- (50) 6-(p-dimethylaminoanilino)-3-pyridinediazonium;
- 25 (51) N,N'-(4,4'-bifenyleen)bis(6-amino-3-pyridinediazonium);
- (52) 6-anilino-3-pyridinediazonium;
- (53) 6-(2-pyridylamino)-3-pyridinediazonium;
- (54) 6,6'-(p,p'-methyleendianilino)bis(3-pyridinediazonium);
- (55) N-methyl-6-anilino-3-pyridinediazonium;
- 30 (56) 6-dimethylamino-5-methyl-3-pyridinediazonium;
- (57) 2-dimethylamino-3-pyridinediazonium;
- (58) 4-N,N-diethylamino-2-ethoxybenzeendiazonium;
- (59) 4-N-ethylamino-2-methylbenzeendiazonium;
- (60) 4-N,N-bishydroxyethylbenzeendiazonium;
- 35 (61) 4-N-oxazolidinobenzeendiazonium;
- (62) 4-N-methyloxazolidinobenzeendiazonium;
- (63) 4-N-(tetrahydro-1,3-oxazino)benzeendiazonium;
- (64) p-ethoxybenzeendiazonium;
- (65) 3-chloor-4,6-dimethoxybenzeendiazonium;
- 40 (66) p-aceetamidobenzeendiazonium;

- (67) 4-broom-2,5-diethoxybenzeendiazonium;
 (68) 4-N-benzylamino-2-methoxy-5-methylbenzeendiazonium;
 (69) 4-N-benzoylamino-2-methoxy-5-methylbenzeendiazonium;
 (70) 4-N-fenylthioacetyl-amino-2,5-diethoxybenzeendiazonium;
 5 (71) 4'-acetyl-amino-2,5-diethoxy-4-bifenyldiazonium;
 (72) 4-N-piperidino-5-methoxy-2-(p-tolylthio)benzeendiazonium;
 (73) 4-(p-tolylthio)-5-methoxy-2-piperidinobenzeendiazonium;
 (74) 4-N-morfolino-5-methoxy-2-(p-tolylthio)benzeendiazonium;
 (75) 4-N-piperidino-5-methoxy-2-piperidinobenzeendiazonium;
 10 (76) 4-N-piperidino-5-butoxy-2-(p-tolylthio)benzeendiazonium;
 (77) 4-N-piperidino-5-methoxy-2-fenoxybenzeendiazonium;
 (78) o-nitrobenzeendiazonium;
 (79) p-nitrobenzeendiazonium;
 (80) 4-nitro-2-methylbenzeendiazonium;
 15 (81) 4-methyl-2-nitrobenzeendiazonium;
 (82) 2,4-dimethyl-6-nitrobenzeendiazonium;
 (83) 3-chloor-4-pyrrolidinobenzeendiazonium;
 (84) 4-morfolino-3-methoxybenzeendiazonium;
 (85) 4-N-benzoylpiperidino-2,5-diisopropoxybenzeendiazonium.
- 20 De aromatische diazoniumkationen, die de voorkeur verdienen, zijn die kationen die, na combinatie met het trifluormethylsulfonaatanion, $\ominus\text{OSO}_2\text{CF}_3$, gemakkelijk een precitaat vormen, d.w.z. een reactieproduct, dat in het reactiemilieu, dat in het algemeen water is, onoplosbaar is.
- 25 Voorbeelden van diazoniumkationen, die grotendeels in water onoplosbare triflaten vormen, zijn de 4-(p-tolylthio)-2,5-diethoxybenzeendiazonium, 4-n-morfolino-2,5-diisopropoxybenzeendiazonium en 4-N-azacycloheptaan-2,5-diethoxybenzeendiazoniumkationen. Vanzelfsprekend zal de voorkeur voor een of ander aromatisch diazoniumkation uiteindelijk af-
- 30 hangen van de toepassing, waarvoor het diazoniumtriflaat bestemd is. In feite zullen, wanneer het diazoniumtriflaat enige oplosbaarheid in water moet vertonen, kationen zoals 4-N-ethyl-N-hydroxyethylaminobenzeendiazonium en 4-N,N-diethylamino-2-methylbenzeendiazonium meer geschikt zijn dan de hiervoor vermelde kationen.
- 35 Onder de hiervoor vermelde specifieke kationen verdienen kationen met de nos. (11), (12), (15), (24), (25), (30), (34), (40), (74), (77), (84) en (85) thans de voorkeur.

ANIONEN:

- (1) tetrafluorboraat, BF_4^- ;
 40 (2) hexafluorfosfaat, PF_6^- ;

- (3) hexafluorarsenaat(V), AsF_6^- ;
- (4) hexafluorantimonaat(V), SbF_6^- ;
- (5) pentachloorbismuthaat(III), BiCl_5^{-2} ;
- (6) trichloorstanniet, SnCl_3^- ;
- 5 (7) trichloorzinkaat, ZnCl_3^- ;
- (8) chloride, Cl^- ;
- (9) sulfaat, SO_4^{-2} ;
- (10) tetrachloorzinkaat, ZnCl_4^{-2} ;
- (11) hexachloorstannaat(IV), SnCl_6^{-2} ;
- 10 (12) tetrachloorferraat(III), FeCl_4^- ;
- (13) cadmiumchloride, CaCl_4^{-2} ;
- (14) bisulfaat, HSO_4^- .

De anionen, die de voorkeur verdienen, zijn die anionen, die in staat zijn een stabiel diazazout voort te brengen, dat in water oplos-
 15 baar is, bijvoorbeeld is van diazoverbindingen, zoals gestabiliseerde zouten van zinkchloride, cadmiumchloride, tin(IV)chloride en boortri-
 fluoride gebleken, dat zij een geschikte oplosbaarheid in water hebben. Dienovereenkomstig zijn de hexachloorstannaat, tetrachloorzinkaat en
 trichloorzinkaat, trichloorstanniet, hexachloorstannaat, tetrafluorbo-
 20 raat, alsmede de chloride, bisulfaat en sulfaatanionen de anionen, die het meest de voorkeur verdienen. De door de anionen verleende oplos-
 baarheid in water maakt het gemakkelijker mogelijk de diazoverbinding op te lossen in een waterhoudend reactiemilieu en daardoor een meer
 praktische bereiding van het diazoniumtriflaat via precipitatie daar-
 25 van. De dubbelzouten van de kationen kunnen eveneens gevormd worden en zijn geschikt voor de reactie met trifluormethaansulfonzuur of een zout
 daarvan, voor het geven van een diazoniumtriflaat volgens de onderhavi-
 ge uitvinding.

De bereiding van de diazoniumtriflaten van de onderhavige uitvin-
 30 ding kan worden voorgesteld door de reactievergelijking met fig. 1. De reactie wordt in het algemeen uitgevoerd in een waterhoudend reactiemilieu om daardoor de winning mogelijk te maken van het diazoniumtriflaatprodukt door precipitatie uit de oplossing. Hoewel de oplosbaarheid van verschillende diazotriflaten zal variëren, sommige zijn minder
 35 oplosbaar in water dan andere, kunnen geschikte trappen worden uitgevoerd, bijvoorbeeld kunnen de omstandigheden van temperatuur, volume enz. worden ingesteld of kan een enting worden toegepast om een neerslag te verkrijgen in vrijwel alle gevallen. Tengevolge van de merkbare oplosbaarheid van diazoniumtriflaten in organische oplosmiddelen zal
 40 echter reactie in een organisch oplosmiddel, zoals hexaan of een keton,

niet praktisch zijn wanneer men beoogt het diazoniumtriflaat door precipitatie uit oplossing te winnen. Wanneer een organisch reactiemilieu wordt toegepast kan echter het triflaat toch daaruit gewonnen worden onder toepassing van gebruikelijke extractietechnieken, bijvoorbeeld
 5 verdamping van het organische oplosmiddel.

De reactie in een waterhoudend milieu wordt uitgevoerd door het diazozout, $(D)^+ -N=N^-X$, op te lossen in het waterhoudende reactiemilieu. Het trifluormethylsulfonzuur of zout, OSO_2CF_3 , wordt vervolgens in de oplossing gebracht. Roeren van de oplossing kan worden toegepast om
 10 de oplossing van het trifluormethylsulfonzuur te versnellen. De temperatuur, waarbij het reactiemilieu wordt gehandhaafd, kan aanzienlijk variëren, waarbij de thermische gevoeligheid van de toegepaste diazoverbinding bepalend is voor een geschikte temperatuur. In het algemeen echter kunnen temperaturen, die variëren van omgevingstemperatuur of
 15 kamertemperatuur tot $75^\circ C$ worden toegepast, waarbij temperaturen in het traject van ongeveer $25^\circ C$ tot ongeveer $45^\circ C$ de voorkeur verdienen. Temperaturen buiten deze trajecten kunnen echter eveneens worden toegepast. De toegevoegde hoeveelheid OSO_2CF_3 is bij voorkeur enigszins in overmaat van de stoechiometrische hoeveelheid, die voor reactie met
 20 het diazozout vereist is, welke een 1:1 molverhouding is.

Het aromatische diazoniumkation $(D)^+ -N=N^+$ en het trifluormethylsulfonaatanion $^-OSO_2CF_3$ combineren altijd in een 1:1 molverhouding en derhalve is de juiste samenstelling van het reactieproduct $(D)^+ -N=N^-OSO_2CF_3$ nauwkeurig voorspelbaar en varieert niet van
 25 reactie tot reactie. Deze stoechiometrie maakt ook een meer exacte controle van de formuleringen mogelijk, die gebruikt worden in sensibiliserende diazotypermaterialen.

Precipitatie van het produkt diazoniumtriflaat heeft in het algemeen plaats zonder verdere behandeling van de oplossing. In bepaalde
 30 gevallen echter kan het nodig zijn de precipitatie te initiëren via regeling van de omstandigheden, bijvoorbeeld koeling van de waterhoudende reactieoplossing of door enten van de oplossing. Na precipitatie van het produkt uit de oplossing kan het diazoniumtriflaat gemakkelijk gewonnen worden via gebruikelijke technieken zoals filtratie.

35 In situ vorming van het diazoniumtriflaat is eveneens mogelijk. Bijvoorbeeld kan bij het formuleren van een sensibiliserend preparaat, de samenstelling aanvankelijk geformuleerd worden met een geschikt diazozout in plaats van het diazoniumtriflaat. Vervolgens kan trifluormethylsulfonzuur worden toegevoegd om het diazoniumtriflaat in situ voort
 40 te brengen. Dergelijke technieken kunnen worden toegepast bij de vor-

ming van een lichtgevoelig diazotypiemateriaal, aangezien de aanvanke-
lijke oplossing of suspensie aangebracht op de basis of de drager, die
oplossing of suspensie kan zijn, die een geschikt diazozout bevat, dat
in staat is een diazoniumtriflaat te vormen na reactie met trifluorme-
5 thylsulfonzuur. Dienovereenkomstig wordt trifluormethylsulfonzuur toe-
gevoegd aan de behandelde basis of drager voor de vorming van het dia-
zoniumtriflaat in situ.

Volgens de onderhavige uitvinding zijn de volgende produkten voor-
beelden van een aantal specifieke diazoniumtriflaten, die verkrijgbaar
10 zijn door reactie van een diazoniumzout, dat het kation van het tri-
flaat en trifluormethylsulfonzuur of een zout daarvan bevat:

- (1) p-N-diethylaminobenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- (2) 3-chloor-4-N-diethylaminobenzeendiazonium
15 trifluormethylsulfonaat;
- (3) o-chloorbenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- (4) 4-N-diethylamino-2-ethoxybenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- 20 (5) 4-N-diethylamino-2-methylbenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- (6) p-N-dimethylaminobenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- (7) 2,5-diisopropoxy-4-morfolinobenzeendiazonium
25 trifluormethylsulfonaat;
- (8) 4-(3,5-dimethylmorfolino)benzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- (9) o-methoxybenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat
- 30 (19) 3-chloor-4-N-pyrrolidinobenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- (11) 3-methyl-4-N-pyrrolidinobenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- (12) 3-methoxy-4-N-pyrrolidinobenzeendiazonium
35 trifluormethylsulfonaat;
- (13) 5-methoxy-2-N-pyrrolidinobenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- (14) 2,4-dimethoxybenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- 40 (15) 2,5-diethoxy-4-(4'-chloorfenoxy)benzeendiazonium

- trifluormethylsulfonaat;
- (16) 4-benzyloxybenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- (17) 2,5-diethoxy-4-N-benzamidobenzeendiazonium
5 trifluormethylsulfonaat;
- (18) 2-methoxy-5-methyl-4-N-benzamidobenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- (19) p-ethoxybenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- 10 (20) 4-chloornaftaleendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- (21) 4-pyrrolidinonaftaleendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- (22) p-chloorbenzeendiazonium
15 trifluormethylsulfonaat;
- (23) 6-morfolino-3-pyridinediazonium
trifluormethylsulfonaat;
- (24) 6-dimethylamino-3-pyridinediazoniumzonium
trifluormethylsulfonaat;
- 20 (25) 4-N-methaansulfonamido-2,5-dimethoxybenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- (26) 4-(2,6-dimethylmorfolino)benzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- (27) 4-N-dimethylamino-3-chloorbenzeendiazonium
25 trifluormethylsulfonaat;
- (28) 4-(p-tolylthio)-2,5-dimethoxybenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat
- (29) 4-N-diethylamino-3-methylbenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- 30 (30) p-N-methylcyclohexylamino-3-chloorbenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- (31) 4-N-dimethylamino-3-pyridinediazonium
trifluormethylsulfonaat;
- (32) 2,5-diethoxy-4-(fenylthio)benzeendiazonium
35 trifluormethylsulfonaat;
- (33) 2,5-dimethoxy-4-morfolinobenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- (34) 4-N-morfolino-2,5-diethoxybenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- 40 (35) 4-N-hexamethyleeniminobenzeendiazonium

- trifluormethylsulfonaat;
- (36) 4-N-morfolino-5-methoxy-2-(p-tolylthio)benzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- (37) 4-N-piperidino-5-methoxy-2-fenoxybenzeendiazonium
5 trifluormethylsulfonaat;
- (38) 4-N-morfolino-3-methoxybenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat; en
- (39) 4-N-benzoylpiperidino-2,5-diisopropoxybenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat.
- 10 Tot andere voorbeelden van diazoniumtriflaten behoren die met de
formules:
- 2 (4-N-methoxycarbonylamino-2,5-dimethoxybenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat),
- 3 (4-N-acetylamino-2,5-dimethoxybenzeendiazonium
15 trifluormethylsulfonaat),
- 4 (4-N-methylsulfonylamino-2,5-dimethoxybenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat),
- 5 (4-N-fenylamino-2-methoxybenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat),
- 20 6 (4-N-fenylaminobenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat),
- 7 (4-N-fenylamino-2-trifluormethylbenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat),
- 8 (4-N-fenylamino-3-trifluormethylbenzeendiazonium
25 trifluormethylsulfonaat),
- 9 (4-N-fenylamino-3-chloorbenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat),
- 10 (4-N-benzoylamino-2,5-dimethoxybenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat),
- 30 11 (4-N-benzoylamino-3-chloorbenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat),
- 12 (4-N-benzoylamino-3-methoxybenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat),
- 13 (4-N-benzoylamino-2-chloor-5-methoxybenzeendiazonium
35 trifluormethylsulfonaat),
- 14 (4-N-acetylamino-2,5-diethoxybenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat),
- 15 (4-(p-tolylthio)-2,5-diethoxybenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat),
- 40 16 (4-(p-tolylthio)-3-chloorbenzeendiazonium

- trifluormethylsulfonaat),
- 17 (4-(p-tolylthio)-3-methoxybenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat),
- 18 (4-(p-tolylthio)-3-N-acetylaminobenzeendiazonium
5 trifluormethylsulfonaat),
- 19 (carbazool-2-diazoniumtrifluormethylsulfonaat),
- 20 (4-N-ethyl-N-hydroxyethylaminobenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat),
- 21 (4-N-azacycloheptaan-2,5-diethoxybenzeendiazonium
10 trifluormethylsulfonaat),
- 22 (4-methyl-2-nitrobenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat),
- 23 (p-nitrobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat).
- Van de hiervoor vermelde specifieke diazoniumtriflaten verdienen
- 15 de volgende verbindingen thans de voorkeur:
- 2,5-diisopropoxy-4-morfolinobenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- 3-chloor-4-N-pyrrolidinobenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- 20 3-methyl-4-N-pyrrolidinobenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- 3-methoxy-4-N-pyrrolidinobenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- 2,4-dimethoxybenzeendiazonium
- 25 trifluormethylsulfonaat;
- 2,5-diethoxy-4-N-benzamidobenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- 4-(2,6-dimethylmorfolino)benzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- 30 4-(p-tolylthio)-2,5-dimethoxybenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- 4-(p-tolylthio)-2,5-diethoxybenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- 4-(p-tolylthio)-3-methoxybenzeendiazonium
- 35 trifluormethylsulfonaat;
- 4-N-azacycloheptaan-2,5-diethoxybenzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- 2,5-diethoxy-4-(fenylthio)benzeendiazonium
trifluormethylsulfonaat;
- 40 2,5-dimethoxy-4-N-morfolinobenzeendiazonium

8105190

- trifluormethylsulfonaat;
 4-N-morfolino-2,5-diethoxybenzeendiazonium
 trifluormethylsulfonaat;
 4-N-hexamethyleeniminobenzeendiazonium
 5 trifluormethylsulfonaat;
 4-N-morfolino-5-methoxy-2-(p-tolylthio)benzeendiazonium
 trifluormethylsulfonaat;
 4-N-piperidino-5-methoxy-2-fenoxybenzeendiazonium
 trifluormethylsulfonaat;
 10 4-N-morfolino-3-methoxybenzeendiazonium
 trifluormethylsulfonaat; en
 4-N-benzoylpiperidino-2,5-diisopropoxybenzeendiazonium
 trifluormethylsulfonaat.

De diazoniumtriflats van de onderhavige uitvinding zijn lichtge-
 15 voelig en ondergaan dezelfde chemische reacties, die aromatische diazo-
 zouten kenmerken. Dienovereenkomstig zijn diazoniumtriflats geschikt
 voor diazografieprocessen. Er zijn echter ook duidelijke voordelen voor
 het gebruik van diazoniumtriflats in diazografieprocessen, in het al-
 gemeen n.l. verleent het OSO_2CF_3 anion, de eigenschap van een
 20 lagere oplosbaarheid in water aan aromatische diazokationen, waarmee
 het is samengevoegd, in vergelijking met dergelijke bekende diazo ge-
 stabiliseerde zouten van zinkchloride, cadmiumchloride, tin(IV)chloride
 en dergelijke. Deze lagere oplosbaarheid in water vergemakkelijkt eco-
 nomische bereiding van gestabiliseerde diazoniumtriflats in waterhou-
 25 dende media.

Bovendien werd gevonden, dat diazoniumtriflats de eigenschap van
 een aanzienlijk vergrote oplosbaarheid in organisch oplosmiddel laten
 zien in vergelijking met bekende diazozouten, met inbegrip van diazo-
 niumhexafluorfosfaten. Deze vergrote oplosbaarheid in organische oplos-
 30 middelen zoals ketonen, alcoholen en dergelijke, die gebruikt worden
 voor het aanbrengen van diazoformuleringen op kunststoflagen of dragers
 voor de bereiding van diazotypiematerialen, draagt bij in het vullen
 van een oplosmiddel met de diazoformulering en bij het verschaffen van
 een diazotypiemateriaal met verbeterde bestandheid tegen "troebeling".
 35 De toestand bekend als troebeling is het resultaat van slechte verenig-
 baarheid van een diazozout met de kunststoflaag of drager of een diazo-
 typiemateriaal, waarbij een troebeling wordt voortgebracht op de kunst-
 stoflaag, hetgeen de transparantie en het algemene uiterlijk daarvan
 benadeelt. De vergrote oplosbaarheid van diazoniumtriflats in het op-
 40 losmiddel, dat gebruikt wordt voor het aanbrengen daarvan op dragers,

draagt bij tot het minimaliseren van troebeling en verschaft tevens dichtere beelden.

Een ander belangrijk voordeel van toepassing van diazoniumtriflaten, in vergelijking met bekende anorganische fluoridediazozouten, zoals tetrafluorboraten en hexafluorfosfaten, is dat triflaten geen corrosief gas, bijvoorbeeld waterstoffluoride, vrijmaken tijdens de ontleding bij belichting, zoals de hiervoor vermelde zouten. Een dergelijk gas is zeer corrosief voor glas en kan daarbij een snelle achteruitgang van lichtbronnen veroorzaken, hetgeen kan resulteren in een verminderde beeldkwaliteit.

Sensibiliserende preparaten, die diazoniumtriflaten bevatten, die geschikt zijn voor diazografische toepassingen, kunnen gemakkelijk geformuleerd worden. Diazoniumtriflaten zijn het meest geschikt voor positief werkende diazotypiefotoreproductiesystemen door een sensibiliserend preparaat te formuleren, dat een diazoniumtriflaat als de lichtgevoelige diazoniumverbinding, een diazokoppelingscomponent en een zure koppelingsremmer bevat, zoals bekend in de diazografietechniek, bijvoorbeeld zoals beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.203.803, 2.694.010, 3.255.011 en 2.948.613. De koppelingscomponent kan elke gebruikelijke diazokoppelingscomponent zijn, die gewoonlijk wordt toegepast in diazotypiematerialen. Voorbeelden daarvan zijn: 2,3-dihydroxynaftaleen, 1,8-dihydroxynaftaleen, floroglucinol, resorcinol, octylresorcinol, α -resorcylamide, 3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, acetoacetanilide, N-benzylacetoacetamide, 2,3-dihydroxynaftaleen-6-sulfonzuur, 2,5-xyleneol, 6,7-dihydroxy-2-naftaleensulfonzuur, 2,3-naftaleendiol, m-hydroxyfenylureum, 4,4'-thiodiresorcinol, 3,5-dihydroxybenzoëzuur, β -oxynaftthoëzuurmonoethanolamide, en mengsels daarvan. De zure koppelingsremmer kan ook elke gebruikelijke en bekende remmer zijn, die in het algemeen wordt toegepast in diazotypiematerialen, bijvoorbeeld citroenzuur, wijnsteenzuur, boorzuur en dergelijke.

Naast de hiervoor vermelde materialen kunnen ook reagentia worden opgenomen, die algemeen worden toegepast in diazotypiefotoreproductiematerialen, zoals bijvoorbeeld intensiveermiddelen zoals ammoniumsulfaat, zinkchloride of nikkelsulfaat, stabilisatoren zoals thioureeum of thiosinamine, versnellers zoals 1-alkyl-3- β -hydroxyethylthioureeum of 1-allylthioureeum, hygroscopische middelen zoals glycol of glycerol en bevochtigingsmiddelen zoals saponine, laurylsulfaat, kerylbenzeensulfonaat of oleyl-N-methyltaurine.

Bovendien kunnen er fijn verdeeld of colloïdaal siliciumoxide of aluminiumoxide en/of waterhoudende dispersies of colloïdale oplossingen

van organische filmvormende bindmiddelen, zoals colloïdaal in water oplosbaar polyvinylalcohol, hydroxyethylcellulose, methylcellulose, gelatine of dergelijke, of latexachtige dispersies van polyvinylacetaat, polyvinylchloride, polyvinylchlorideacetaat, polyvinylideenchloride, 5 polyacrylonitrile of polymethylmethacrylaat zijn opgenomen.

Om een positief werkend lichtgevoelig diazotypiemateriaal te vormen, worden de componenten van de hiervoor beschreven sensibiliserende formulering bij voorkeur opgenomen in een enkelvoudige oplossing of suspensie en in één enkele bekledingstrap aangebracht op een basis of 10 drager. De basis kan papier zijn of een film zoals geregenereerde cellulose, celluloseacetaatbutyraat, celluloseacetaatpropionaat, siliciumoxide/polyvinylbutyral of andere kunststoffilms, maar de basis is het meest bij voorkeur een basis, die een polyethyleentereftalaat (polyester)film bevat. Andere gebruikelijke substraten zoals textielsubstraten 15 en vliezen kunnen eveneens worden toegepast. Zie in het algemeen het Amerikaanse octrooischrift 3.976.491.

Na het aanbrengen van de diazoniumtriflaat bevattende sensibiliserende formulering wordt een lichtgevoelig diazotypiemateriaal verkregen, dat een substraat bevat, dat met de formulering gesensibiliseerd 20 is. Dit gesensibiliseerde materiaal kan vervolgens belicht worden, d.w.z. met ultraviolet licht, voor het ontlede van de diazo in de niet gemaskeerde gebieden en vervolgens kan het materiaal ontwikkeld worden om de niet ontlede diazo en het koppelingsmiddel te laten reageren onder vorming van een diazotypieprodukt.

25 De diazoniumtriflaten van de onderhavige uitvinding zijn eveneens toepasbaar bij het negatief werkende diazotypiefotoreproductiesysteem volgens Bennett, zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.252.884. De sensibiliserende formulering voor een dergelijk systeem bevat een diazoniumtriflaat in de dubbelrol van diazoniumverbinding en 30 lichtgevoelig stamprodukt van zuur en met ten minste één zuur labiel enolisch, bij voorkeur fenolisch, geblokkeerd koppelingsmiddel, dat geschikt is om te worden omgezet bij aanwezigheid van zuur tot een actieve azokoppelingcomponent. Bij voorkeur heeft het geblokkeerde koppelingsmiddel een structuurformule gekozen uit de groep bestaande uit de 35 formule 24 tot en met 29, waarin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_1' , R_2' en R_3' , die gelijk of verschillend kunnen zijn, gekozen worden uit de groep bestaande uit alkyl, bij voorkeur recht of vertakt alkyl met 1 tot 8 koolstofatomen, alkenyl, bij voorkeur alkenyl met 2 tot 8 koolstofatomen, alkynyl, bij voorkeur alkynyl 40 met 2 tot 8 koolstofatomen, aryl, bij voorkeur aryl met 6 tot 10 kool-

stofatomen, cycloalkyl, bij voorkeur cycloalkyl met 3 tot 8 koolstofatomen, aralkyl, alkaryl, aralkenyl en alkenylaryl, waarin bij voorkeur de alkyl-, aryl- en alkenylgroepen zijn zoals hiervoor gedefinieerd en, waarin R₅ ook waterstof kan zijn, waarin Y aryl, bijvoorbeeld fenyl, naftyl, antryl, fenantryl en dergelijke is en A elke geschikte brugbinding is, bijvoorbeeld een alkyleengroep of een directe chemische binding. Bovendien kunnen elke twee of drie substituenten R met elkaar verbonden zijn onder vorming van een tertiair cyclische, bicyclische of heterocyclische structuur.

Voorbeelden van geschikte zuurlabiele fenolisch geblokkeerde koppelingsmiddelen voor het negatief werkende systeem volgens Bennett zijn de volgende: 1-naftyltrifenylmethylether, 1-methylcyclopentyl-1-naftylether, 1-butoxy-(1-naftoxy)ethaan, tert.butylfenylether, 2-(1-naftoxy)-3-methylbutaan, 1-(1-butoxy)-1-(1-naftoxy)ethaan, 1,2-bis(5-tert.butoxy-1-naftyl)ethaan, dibenzo(d,f)-2,2-dimethyl-1,3-dioxepine, dibenzo(d,f)-2-methyl-2-fenyl-1,3-dioxepine, dibenzo(d,f)-2,2-difenyl-1,3-dioxepine, 2,2'-di(2-tetrahydropyranoxy)difenyl, 2,3-isopropylideendioxy-naftaleen, tert.butyl-1-naftylether, 1-naftyl-2-tetrahydropyranylether, benzo(e)-2-fenyl-1,3-dioxine, 1-tert.butoxy-5-benzyl-naftaleen, tert.butyl-(4-broom-1-naftyl)ether, dibenzo(d,f)-2-methyl-1,3-dioxepine, β -methoxyethoxymethyl- α -naftylether, en 3-(methoxyethoxymethoxy)-N-(2-ethylfenyl)-2-naftaalamide.

Het enolisch geblokkeerde koppelingsmiddel kan gebruikt worden met elk werkzaam diazoniumtriflaat. Tot voorbeelden van de verbindingen die het meest de voorkeur verdienen behoren echter de diazoniumtriflaten, die hiervoor zijn opgesomd. Het zal echter duidelijk zijn, dat terwijl de moleculen van het koppelingsmiddel en het diazoniumzout elk één of meer substituenten kunnen bevatten, die niet de met zuur gekatalyseerde ontblokkerende chemie zullen belemmeren, ten minste twee plaatsen beschikbaar moeten zijn op het geblokkeerde koppelingsmiddel voor één of andere omlegging en voor de daarop volgende koppeling van het geontblokkeerde molecuul voor het vormen van een azokleurstof.

Een negatief werkend diazotypiefotoreproductiemateriaal volgens de uitvinding kan doelmatig bereid worden door eerst een oplossing te bereiden in zuivere organische oplosmiddelen van de twee voornaamste componenten, d.w.z. een oplossing van het diazoniumtriflaat en het geblokkeerde koppelingsmiddel. De oplosmiddelen, die de voorkeur verdienen, zijn in het algemeen ketonen en alcoholen met een klein molecuulgewicht omdat deze bijvoorbeeld gewoonlijk goede oplosmiddelen zijn voor de diazoniumtriflaten. Diazoniumtriflaten zijn echter uiterst oplosbaar in

elk organisch oplosmiddel en daardoor behoeft de keuze niet beperkt te zijn tot ketonen en alcoholen. In de praktijk echter is het algemeen doelmatig gebleken een mengsel van keton en alcoholoplosmiddelen te gebruiken.

- 5 Het geblokkeerde koppelingsmiddel wordt in het algemeen opgelost in de oplosmiddeloplossing onder middelmatig mechanisch roeren, vervolgens wordt het diazoniumtriflaat toegevoegd en opgelost op een soortgelijke wijze, hoewel de componenten in omgekeerde volgorde kunnen worden toegevoegd. Gebruikelijke toevoegsels, zoals intensiveermiddelen, versnellers, hygroscopische middelen of bevochtigingsmiddelen kunnen eveneens aan het preparaat worden toegevoegd.

- 15 Eén toevoegsel, dat de voorkeur verdient, is benzotriazool, waarvan de opname in negatief werkende diazografieformuleringen een verbetering heeft gegeven in zowel het contrast als de lijnscherpte van de beelden, die daarvan afkomstig zijn bij opname in een doelmatige hoeveelheid ervan. De hoeveelheid benzotriazool is in het algemeen gebleken werkzaam te zijn, wanneer de molverhouding benzotriazool tot diazoniumzout in de formulering in het traject ligt van ongeveer 1:20 tot 1:100.

- 20 Terwijl de hoeveelheden van de geformuleerde respectievelijke componenten niet in het bijzonder kritisch zijn, is vastgesteld voor het negatief werkende systeem volgens Bennett, dat opname van het diazoniumtriflaat in hoeveelheden tot 7 gew.delen per 100 g van het totale mengsel buitengewoon praktisch is, bij voorkeur niet minder dan 0,5 gew.deel van het totale mengsel. Het geblokkeerde koppelingsmiddel wordt gewoonlijk opgenomen in een verhouding van 0,1 mol per mol diazoniumtriflaat tot 2,0 mol per mol diazoniumtriflaat. Bij voorkeur bevat de samenstelling een hoeveelheid van ongeveer 1,0 mol geblokkeerd koppelingsmiddel per ongeveer 1,0 mol diazoniumtriflaat.

- 30 Gebruikelijk wordt het onmiddellijk hiervoor vermelde diazoniumtriflaatpreparaat of een dergelijke formulering aangebracht op elk geschikt basissubstraat, bijvoorbeeld celluloseacetaatbutyraat, celluloseacetaatpropionaat, ethylcellulose, siliciumoxide/polyvinylbutyral en bij voorkeur op een bekleding van de hiervoor vermelde materialen gedragen door een transparante of opaque polyethyleentereftalaat (polyester)filmbasis, door opname- of kraagbekleding. Het verdient de voorkeur, dat ongeveer 36 g mengsel wordt afgezet per m^2 . Dit verbruik varieert volgens de gebruikte specifieke componenten, het type en de dikte van het polymeer, de voorbekleding en de gewenste beeld dichtheid.
- 40 Bij voorkeur wordt de ontvangende basis bedekt met een laag cellulose-

ester, ether of dergelijke of de bekleding kan zelf een dergelijke matrixhars bevatten naast de oplossing van de beeldvormende chemicaliën. Een representatieve film bereid volgens de uitvinding zal een gebonden beklede polyesterbasis van 23 tot 180 μm bevatten, bekleed met bijvoorbeeld een matrixhars (bijvoorbeeld celluloseacetaatpropionaat)bekleding met een dikte van 6,36 μm , die de beeldvormende chemicaliën bevat. Tot andere geschikte substraten behoren de gebruikelijke diazopapierbases, textielsubstraten, vliezen, enz. Zie in het algemeen het Amerikaanse octrooischrift 3.976.491.

10 Terwijl de beeldvormende componenten alle bekleed kunnen zijn in een enkele laag, kunnen de componenten ook in gescheiden lagen zijn. Bijvoorbeeld kan het diazoniumtriflaat bekleed worden op een met een matrix beklede polyester, kan een dragerlaag worden aangebracht en kan vervolgens een tweede matrixlaag daarop worden aangebracht en kan het
15 geblokkeerde koppelingsmiddel opgenomen worden in de tweede laag.

Het resulterende lichtgevoelige diazotypiemateriaal, dat een drager bevat, die bekleed is met de diazoniumtriflaatformulering, kan vervolgens van een beeld worden voorzien door belichting van een kwaliteit en een kwantiteit die voldoende is om fotochemisch katalytische hoeveelheden zuur vrij te maken uit het diazoniumtriflaat na ontleding
20 daarvan. Reactie van het vrijgemaakte zuur met de geblokkeerde koppelingsmiddelen resulteert in een ontblokking daarvan, waarbij actieve azokoppelingsmiddelen verkregen worden. Ontwikkeling van het diazotypiemateriaal onder alkalische omstandigheden geeft koppeling van het
25 actieve azokoppelingsmiddel met niet ontleed diazoniumtriflaat in de belichte gebieden onder vorming van een azokleurstof. Het diazotypiemateriaal kan voorafgaande aan of tijdens de ontwikkeling verwarmd worden tot een temperatuur tussen ongeveer 37 en 100°C.

De achtergrondgebieden van de ontwikkelde film worden vervolgens
30 bij voorkeur in een neutrale omgeving schoongemaakt door het geheel bloot te stellen aan totaal actinisch licht gedurende een periode van ongeveer 60 sec. om alle niet omgezette zouten te ontleden. Hoewel deze eindtrap niet vereist is, verdient het in het algemeen aanbeveling deze op te nemen.

35 Volgens een andere uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding kunnen de diazoniumtriflaten worden toegepast als latente polymerisatieinitieermiddelen bij de polymerisatie van epoxiden, cyclische ethers zoals oxetanen, cyclische esters zoals lactonen en/of mengsels daarvan. De werkwijze houdt de vorming in van een mengsel van een materiaal, dat
40 polymeriseerbaar is tot hogere molecuulgewichten, dat een lactonmono-

meer, een oxetan, een monomeer of voorpolymeer epoxide of mengsels daarvan bevat, en een voor straling gevoelig aromatisch diazoniumzout, dat ontleedt na toepassing van energie daarop om een produkt vrij te maken, dat daarbij de polymerisatie van het materiaal initieert. Dergelijke polymerisatiewerkwijzen zijn beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.816.279, 3.816.280, 3.816.281, 2.817.845, 3.817.850, 3.835.003, 3.997.344, 4.054.451, 4.054.452, 4.054.732, 4.056.393, 4.076.536, 4.080.274 en 4.091.194.

Op soortgelijke wijze ontleden diazoniumtriflaten na bestraling daarvan, waarbij een produkt wordt vrijgemaakt dat, bij aanwezigheid van cyclische ether- of estermonomeren, zoals oxetanen, epoxiden of lactonen, splitsing teweeg brengt van de koolstof-zuurstofbinding van de ether of ester, waarbij de groei van de polymere keten of de vorming van een verknoopte verbinding geïnitieerd wordt. Een theoretisch mechanisme, waarbij benadrukt wordt, dat dit slechts theoretisch is waartoe aanvraagster niet beperkt wenst te zijn, is dat na ontleding een triflaat arylester wordt gevormd, die vervolgens een proton onttrekt, bijvoorbeeld aan het reactiemilieu, onder vorming van een zuur. Dit zuur is het actieve middel, dat vervolgens de koolstof-zuurstofbinding splitst om de polymerisatie of verknoping te initiëren en tevens het middel, dat reageert met het blokkerende koppelingsmiddel van het hiervoor beschreven negatief werkende diazografiesysteem. Derhalve zijn, zoals de fotogevoelige aromatische diazoniumzouten vermeld in de hiervoor vermelde octrooischriften, diazoniumtriflaten toepasbaar als latente polymerisatieinitieermiddelen.

Een algemene toepassing van de werkwijze voor de toepassing van diazoniumtriflaten als latente polymerisatieinitieermiddelen houdt de menging in van een diazoniumtriflaat met of zonder het gebruik van een geschikt oplosmiddel, met een polymeriseerbare monomeer of mengsel van monomeren. Onder een geschikt inert oplosmiddel wordt een oplosmiddel verstaan, dat niet merkbaar reageert met het polymeriseerbare materiaal of de aryldiazoniumverbinding vóór blootstelling aan actinische bestraling. Tot voorbeelden van dergelijke oplosmiddelen behoren de dimethylether van diethyleenglycol, anisool, acetonitrile, butyronitrile, toluëen, aceton, xyleen, methylethylketon, diethylether, cellosolve-ether, 1,1,2,2-tetrachloorethaan, monochloorbenzeen, tetrachloorethaan, o-chloortoluëen, o-dichloorbenzeen, trichlooretheen, propyleencarbonaat en dergelijke. Mengsels van deze oplosmiddelen kunnen worden toegepast, in het bijzonder wanneer mengsels van epoxiden worden toegepast. Het dient echter duidelijk te zijn, dat het gebruik van oplosmiddelen niet

verplichtend is.

De hoeveelheid in het mengsel toegepaste fotogevoelige verbinding
behoeft niet specifiek vastgesteld te zijn, maar houdt verband met de
hoeveelheid te polymeriseren monomeer. Tamelijk bevredigende resultaten
5 kunnen verkregen worden door een diazoniumtriflaat in katalytische hoe-
veelheden te verschaffen, bij voorkeur een gew.hoeveelheid van ongeveer
0,5 tot ongeveer 5% van het katalysatorvoorprodukt in verband met het
gewicht van het verschaft polymeriseerbare materiaal, waarbij ongeveer
2% of minder ruimschoots doelmatig is met enkele van de monomeer-kata-
10 lysatorvoorproduktsystemen.

Het polymeriseerbare mengsel wordt daarna aangebracht op een ge-
schikt substraat, zoals een metalen plaat, kunststof of papier en het
substraat wordt blootgesteld aan ultraviolestraling of elektronbundel-
straling. Bij belichting ontleeft het triflaat en verschaft initiëring
15 van de polymerisatie van het monomeer of de monomeren via splitsing van
koolstof-zuurstofbindingen.

De stralingsbron voor de uitvoering van de werkwijze van de onder-
havige uitvinding kan elke geschikte bron zijn, zoals de ultraviolette
actinische straling teweeg gebracht door een kwik-, xenon- of koolstof-
20 boog of het licht, dat wordt voortgebracht door een kathodestraalbuis.
De enige beperking die wordt gesteld aan de gebruikte bestralingsbron
is, dat deze een energieniveau moet hebben bij de bestraalde film, die
voldoende is om aan het polymeriseerbare systeem energie te verlenen
met een intensiteit, die groot genoeg is om het ontledingsniveau van de
25 fotogevoelige verbindingen te bereiken. Het golflengte (frequentie)tra-
ject van actinische straling wordt in het algemeen gekozen om een vol-
doende absorptie van energie te verkrijgen om de gewenste ontleding uit
te voeren.

Dergelijke polymerisatiesystemen kunnen ook gebruikt worden in
30 beeldvormingssystemen. Bijvoorbeeld wordt een mengsel van de monomeren
met epoxiden, die een geschikt oplosmiddel in aanzienlijke hoeveelheden
kunnen bevatten, als bekleding aangebracht op een metalen plaat, indien
noodzakelijk gedroogd om aanwezig oplosmiddel te verwijderen en wordt
de plaat belicht met ultraviolet licht door een masker of negatief. Het
35 licht initieert polymerisatie, die snel voortschrijdt in de belichte
beeldgebieden. Het verkregen polymeer in de belichte gebieden is be-
stand tegen vele of de meeste oplosmiddelen en chemicaliën, terwijl de
niet belichte gebieden gewassen kunnen worden met geschikte oplosmidde-
len om een omgekeerd beeld van een polymeer achter te laten.

40 Het kan gewenst zijn in het preparaat, dat het diazoniumtriflaat

8105190

en het polymeriseerbare materiaal bevat, een inert pigment of inerte vulstof, die in zelfs een overwegende gewichtshoeveelheid aanwezig kan zijn, of kleine hoeveelheden inerte niet vluchtige vloeistoffen, zoals minerale olie, op te nemen. Opname van dergelijke inerte bestanddelen
 5 maakt gewoonlijk een evenredige toename in de optimale hoeveelheid gebruikt katalysator voorprodukt raadzaam. Desalniettemin overschrijden de noodzakelijke voorprodukten zelden 5% van het totale gewicht van het preparaat.

Het kan verder gewenst zijn stabilisatoren of geleringsremmers
 10 voor de mengsels van monomeren en katalysator op te nemen. Geschikte verbindingen voor een dergelijk doel kunnen sulfoxiden, zoals methylsulfoxide, propylsulfoxide, het 1-oxide van tetrahydrothiofeen en dergelijke, zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.711.391, organische amiden en urea zoals N,N-dimethylaceetamide en 1,1,3,3-tetra-
 15 tramethylureum zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.711.390, cyclische amiden zoals 1-methyl-2-pyrrolidinon, poly(1-vinyl-2-pyrrolidinon) en dergelijke zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.721.617 en organische nitrilen, zoals acetonitrile, zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.721.616, zijn. In-
 20 dien toegepast zoals beschreven in deze octrooischriften worden de remmers gebruikt in hoeveelheden, die kunnen variëren van ongeveer 0,5 tot 5 gew.% van het in het preparaat aanwezige polymeriseerbare materiaal, waarbij een hoeveelheid remmingsmiddel van minder dan ongeveer 1 gew.% polymeriseerbaar materiaal vrijwel altijd voldoende is.

25 Voorbeeld I

Dit voorbeeld licht de bereiding toe van het diazoniumtriflaat, 4-(p-tolylthio)-2,5-dimethoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat. De representatieve vergelijking voor de reactie is de reactievergelijking met fig. 2.

30 41,3 g 4-(p-tolylthio)-2,5-dimethoxybenzeendiazoniumzinkchloride dubbelzout en 400 ml water worden in een beker van 800 ml gebracht. Het verkregen mengsel wordt geroerd en 30 min. op 65°C verwarmd, waarbij een troebele oplossing met daarin gesuspendeerde vaste stoffen verkregen wordt. De oplossing wordt geklaard van onoplosbare bestanddelen en
 35 het filtraat wordt tot 50-55°C gekoeld.

15 g trifluormethylsulfonzuur worden druppelsgewijze toegevoegd, waarna een geel dik neerslag ontstaat. De suspensie wordt tot ongeveer 10°C gekoeld en vervolgens gefiltreerd om het gele neerslag te winnen. De verkregen vaste stoffen worden vervolgens gewassen met een kleine
 40 hoeveelheid water en door afzuiging gedroogd. 33,0 g produkt worden

verkregen.

Aan de hiervoor vermelde initiële onoplosbare bestanddelen worden 400 ml water toegevoegd. De oplossing wordt tot 65°C verwarmd en vervolgens zoals hiervoor beschreven geklaard van onoplosbare bestanddelen. 5,0 g triufluormethylsulfonzuur worden aan de geklaarde oplossing toegevoegd, resulterend in de vorming van een geel neerslag. De gele vaste stoffen worden gewonnen zoals hiervoor beschreven, waarbij 7,2 g gezuiverd produkt met een smeltpunt van 106-108°C verkregen worden.

Voorbeeld II

30,5 g 3-chloor-4-N-pyrrolidinobenzeendiazoniumzinkchloridezout worden in een beker van 500 ml gebracht en water wordt daaraan onder roeren toegevoegd tot volledige oplossing van het diazozout plaats heeft. De temperatuur van de verkregen oplossing is ongeveer 35-40°C met een totale hoeveelheid van ongeveer 300 ml water toegevoegd. Aan het oplossingsmengsel, dat troebel is, worden twee spatels filtreerhulpmiddel en één spatel Nuchar toegevoegd. De suspensie wordt vervolgens geklaard via filtratie, waarbij een doorzichtig, licht oranje oplossing verkregen wordt.

De oranje oplossing wordt tot ongeveer 20°C gekoeld en 15,0 g triufluormethylsulfonzuur worden daaraan toegevoegd met een zodanige snelheid dat een temperatuur van 20°C in stand wordt gehouden. Vanaf de eerste druppel zuur ontwikkelt zich een troebeling, terwijl precipitatie gedurende het verloop van de toevoeging toeneemt. Na voltooiing van de toevoeging wordt de verkregen suspensie 15 min. geroerd bij een temperatuur van ongeveer 10-15°C en daarna gefiltreerd voor het winnen van een geelgroen neerslag.

De geelgroene vaste stoffen worden met een minimale hoeveelheid water gewassen en via afzuiging gedroogd. De vaste stoffen worden eveneens één nacht boven P₂O₅ gedroogd. 18,5 g diazoniumtriflaatprodukt worden verkregen.

Voorbeeld III

In voorbeeld III wordt de bereiding van verschillende diazoniumtriflaten via het volgende algemene extractieschema toegelicht.

Aan een beker, die van een mechanische roerinrichting is voorzien, wordt 1,0 mol van het respectievelijke diazozinkzout toegevoegd. Het mol diazozinkzout wordt toegevoegd in een 1:1 (vol.delen) dichloormethaan:wateroplossing, die 13% van het zout bevat. Terwijl de oplossing in de beker wordt geroerd worden 1,05 mol trifluormethylsulfonzuur druppelsgewijze uit een toevoertrechter toegevoegd. De oplossing wordt ongeveer 5 min. geroerd. Een hoeveelheid van het zout gelijk aan 80%

8105190

van een verzadigde waterhoudende zoutoplossing wordt vervolgens aan de beker toegevoegd en het roeren wordt voortgezet tot het toegevoegde zout oplost (ongeveer 15 min.). De inhoud van de beker wordt geleidig in een scheidtrechter en een splitsing in lagen heeft plaats, waarbij
 5 de organische laag gedruppeld wordt in een Erlenmeyer kolf. De organische laag wordt boven natriumsulfaat gedroogd en met hexaan tot drie-maal het volume ervan verdund. De verkregen oplossing wordt krachtig geroerd en afgeschrikt en vervolgens door afzuigen gefiltreerd voor het winnen van de diazoniumtriflaat vaste stof.

10 De vaste stof wordt tegen het licht beschermd, terwijl deze met hexaan wordt gewassen en wordt onder een verminderde druk gedroogd of gefiltreerd.

Bij proef 1 wordt een 3-methyl-4-(N-diethylamino)benzeendiazonium-zinkzout omgezet met trifluormethylsulfonzuur volgens de hiervoor be-
 15 schreven methode. 3-methyl-4-(N-diethylamino)benzeendiazoniumtriflaat met een smeltpunt van 90-93°C wordt met een opbrengst van 52% gewonnen.

Bij proef 2 wordt een 2,5-diethoxy-4-(p-tolylthio)benzeendiazoniumzinkzout omgezet met trifluormethylsulfonzuur tot 2,5-diethoxy-4-
 20 (p-tolylthio)benzeendiazoniumtriflaat met een smeltpunt van 101-104°C met een opbrengst van 85%.

Bij proef 3 wordt een 3-methyl-4-N-pyrrolidinobenzeendiazonium-zinkzout omgezet volgens het hiervoor beschreven schema. 3-methyl-4-N-pyrrolidinobenzeendiazoniumtriflaat, smeltend in het traject van
 25 119-122°C, wordt met een opbrengst van 61% verkregen.

Bij proef 4 wordt een 3-chloor-4-N-pyrrolidinobenzeendiazonium-zinkzout omgezet met trifluormethylsulfonzuur volgens de hiervoor beschreven werkwijze. 3-chloor-4-N-pyrrolidinobenzeendiazoniumtriflaat met een smeltpuntstraject van 90-93°C wordt met een opbrengst van 63%
 30 verkregen.

Voorbeeld IV

Voorbeeld IV licht de formulering toe van een positief werkend lichtgevoelig diazotypiesysteem en het gebruik daarvan voor de vervaardiging van een lichtgevoelig diazotypiemateriaal:

35

40

8105190

Een oplossing van		
	2,2'-dihydroxybifeny1	1,18 gram
	4-(p-tolylthio)-2,5-diethoxybenzeendiazonium-	
5	trifluormethylsulfonaat	1,84 gram
	methanol	55 cm ³
	aceton	40 cm ³
	methylcellulose	5 cm ³
	5-sulfosalicylzuur	0,25 gram
10	zinkchloride	0,5 gram
	Eastman CAP 482.20	12,35 gram

wordt bereid, waarbij een doorzichtige lak met een viscositeit van ongeveer 800 cP verkregen wordt. De lak wordt aangebracht met een geschikte bekledingsinrichting op een vooraf gebonden polyesterbasisdrager van 100 µm en wordt 3,5 min. bij 75-80°C gedroogd.

Het beklede materiaal wordt bedekt met een gedrukte laag en met een ultraviolet lichtbron van 400-420 nanometer belicht. Het belichte materiaal wordt zonder het patroon door een standaarddiazoverwerkingsinrichting geleid, waarbij een oranjegele beeldreproductie van het patroon verkregen wordt.

Voorbeeld V

De methode van voorbeeld IV wordt gevolgd behalve dat 4-N-pyrrolidino-3-chloorbenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat als het diazoniumtriflaat wordt toegepast. Na belichting en verwerking van het lichtgevoelige materiaal wordt een sepiakleurige beeldreproductie van het patroon verkregen.

Voorbeeld VI

Voorbeeld VI licht de formulering toe van een negatief werkend, lichtgevoelig diazotypiesysteem en het gebruik daarvan voor het vervaardigen van een lichtgevoelig diazotypiemateriaal:

Een oplossing van		
	4-(p-tolylthio)-2,5-dimethoxybenzeendiazonium-	
35	trifluormethylsulfonaat	4,30 gram
	tert.butylnaftylether	2,00 gram
	aceton	50 cm ³

wordt als bekleding aangebracht op een geschikte vooraf gebonden polyesterbasis onder toepassing van een geschikte bekledingseenheid en

8105190

wordt 3,5 min. bij 75-80°C gedroogd. De bekledingsbasis wordt belicht door een gedrukt vel, 15 sec. verhit op een Scott 24 voorverhitter en ontwikkeld door te leiden door een droge ontwikkelingsinrichting model 6000, vervolgens schoongemaakt van niet gebruikte diazo van de achter-
5 zijde gedurende 60 sec. in een Scott 716 microcopieerinrichting. Verkregen wordt een rood-paars beeld met transparante beelden overeenkomend met het beeld van het oorspronkelijke patroon. Dat wil zeggen, het beeldteken is omgekeerd.

Voorbeeld VII

10 Gebruik van een geschikt 4-N-fenylamino-2-methoxybenzeendiazonium-zinkchloridezout bij de algemene methode van voorbeeld I of II geeft 4-N-fenylamino-2-methoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat, dat bij 105-107°C smelt.

15

20

25

30

35

40

8105190

C O N C L U S I E S

1. Diazoniumtrifluormethaansulfonaat met formule 1, waarin
 5 D -N=N- het kation is van een organische diazoniumverbinding.
2. Verbinding volgens conclusie 1, waarin D een gesubstitueerde
 of niet gesubstitueerde fenyl-, naftyl-, antryl-, fenantryl- of azahe-
 terocyclische aromatische groep voorstelt.
3. Verbinding volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat D een
 gesubstitueerde fenyl-, naftyl-, antryl- of fenantrylgroep is met één
 10 of meer substituenten, die gelijk of verschillend kunnen zijn en die
 alkyl, alkylamino, dialkylamino, arylamino, aralkylamino, fenoxo, fe-
 nyl, fenylthioether, morfolino, piperidino, pyrrolidino, hexamethyleen-
 imino, halogeen, alkoxy, cycloalkyl of piperazino zijn.
4. Verbinding volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat D het
 15 heterocyclische pyridyldeel is.
5. Verbindingen volgens conclusie 1, zoals:
 - p-N-diethylaminobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 - 3-chloor-4-N-diethylaminobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 - o-chloorbenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 - 20 4-N-diethylamino-2-ethoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 - 4-N-diethylamino-2-methylbenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 - p-N-dimethylaminobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 - 2,5-diisopropoxy-4-morfolinobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 - 4-(2,6-dimethylmorfolino)benzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 - 25 o-methoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat
 - 3-chloor-4-N-pyrrolidinobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 - 3-methyl-4-N-pyrrolidinobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 - 3-methoxy-4-N-pyrrolidinobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 - 5-methoxy-2-N-pyrrolidinobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 - 30 2,4-dimethoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 - 2,5-diethoxy-4-(4'-chloorfenoxo)benzeendiazoniumtrifluormethylsulfo-
 naat;
 - 4-benzyloxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 - 2,5-diethoxy-4-N-benzamidobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 - 35 2-methoxy-5-methyl-4-N-benzamidobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfo-
 naat;
 - p-ethoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 - 4-chloornaftaleendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 - 4-pyrrolidinonaftaleendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 - 40 p-chloorbenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;

8105190

- 6-morfolino-3-pyridinediazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 6-dimethylamino-3-pyridinediazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 4-N-dimethylamino-3-pyridinediazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 4-N-methoxycarbonylamino-2,5-dimethoxybenzeendiazoniumtrifluormethyl-
 5 sulfonaat;
 4-N-acetylamino-2,5-dimethoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 4-N-methylsulfonylamino-2,5-dimethoxybenzeendiazoniumtrifluormethyl-
 sulfonaat;
 4-N-fenylamino-2-methoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 10 4-N-fenylaminobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 4-N-fenylamino-2-trifluormethylbenzeendiazoniumtrifluormethylsulfo-
 naat;
 4-N-fenylamino-3-trifluormethylbenzeendiazoniumtrifluormethylsulfo-
 naat;
 15 4-N-fenylamino-3-chloorbenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 4-N-benzoylamino-2,5-dimethoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 4-N-benzoylamino-3-chloorbenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 4-N-benzoylamino-3-methoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 4-N-benzoylamino-2-chloor-5-methoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfo-
 20 naat;
 4-N-acetylamino-2,5-diethoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 4-(p-tolylthio)-2,5-diethoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 4-(p-tolylthio)-3-N-acetylaminobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfo-
 naat;
 25 carbazool-2-diazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 4-N-ethyl-N-hydroxyethylaminobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 4-N-azacycloheptaan-2,5-diethoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfo-
 naat;
 4-methyl-2-nitrobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 30 p-nitrobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 4-N-dimethylamino-3-chloorbenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 4-(p-tolylthio)-2,5-dimethoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat
 4-N-diethylamino-3-methylbenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 4-(3,5-dimethylmorfolino)benzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 35 4-N-methaansulfonamido-2,5-dimethoxybenzeendiazoniumtrifluormethyl-
 sulfonaat;
 p-N-methylcyclohexylamino-3-chloorbenzeendiazoniumtrifluormethylsul-
 fonaat;
 4-(p-tolylthio)-3-chloorbenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 40 4-(p-tolylthio)-3-methoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;

8105190

- 2,5-diethoxy-4-(fenylthio)benzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 2,5-dimethoxy-4-morfolinobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 4-N-morfolino-2,5-diethoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 4-N-hexamethyleeniminobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 5 4-N-morfolino-5-methoxy-2-(p-tolylthio)benzeendiazoniumtrifluor-
 methylfonaat;
 4-N-piperidino-5-methoxy-2-fenoxybenzeendiazoniumtrifluormethyl-
 sulfonaat;
 4-N-morfolino-3-methoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat; of
 10 4-N-benzoylpiperidino-2,5-diisopropoxybenzeendiazoniumtrifluormethyl-
 sulfonaat.

6. Verbindingen volgens conclusie 1, zoals:

- 4-(p-tolylthio)-2,5-diethoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 4-(p-tolylthio)-3-methoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 15 4-(p-tolylthio)-2,5-dimethoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 of
 2,5-diethoxy-4-(fenylthio)benzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat.

7. Verbindingen volgens conclusie 1, zoals:

- 2,5-diisopropoxy-4-morfolinobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 20 2,5-dimethoxy-4-N-morfolinobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat; of
 4-N-morfolino-2,5-diethoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat.

8. Verbindingen volgens conclusie 1, zoals:

- 4-N-morfolino-5-methoxy-2-(p-tolylthio)benzeendiazoniumtrifluormethyl-
 sulfonaat;
 25 4-N-morfolino-3-methoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat; of
 4-(2,6-dimethylmorfolino)benzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat.

9. Verbindingen volgens conclusie 1, zoals:

- 3-chloor-4-N-pyrrolidinobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat;
 3-methyl-4-N-pyrrolidinobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat; of
 30 3-methoxy-4-N-pyrrolidinobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat.

10. Verbindingen volgens conclusie 1, zoals:

- 4-N-hexamethyleeniminobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat; of
 4-N-azabicycloheptaan-2,5-diethoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsul-
 fonaat.

35 11. Verbindingen volgens conclusie 1, zoals:

- 4-N-benzoylpiperidino-2,5-diisopropoxybenzeendiazoniumtrifluormethyl-
 sulfonaat; of
 4-N-piperidino-5-methoxy-2-fenoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsul-
 fonaat.

40 12. Verbinding volgens conclusie 1, zoals:

8105190

2,4-dimethoxybenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat.

13. Verbinding volgens conclusie 1, zoals:

2,5-diethoxy-4-N-benzamidobenzeendiazoniumtrifluormethylsulfonaat.

14. Lichtgevoelige diafragieformulering, met het kenmerk, dat deze formulering (1) een diazoniumdifluormethaansulfonaat zoals gedefinieerd in conclusie 1, (2) een diazokoppelingscomponent en (3) een zure koppelingsremmer bevat.

15 15. Formulering volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat (D) van het diazoniumtrifluormethaansulfonaat een gesubstitueerde fenyl-, naftyl-, antryl- of fenantrylgroep is met één of meer substituenten, die gelijk of verschillend kunnen zijn, en die alkyl, alkylamino, dialkylamino, arylamino, aralkylamino, fenoxo, fenyl, fenylthioether, morfolino, piperidino, pyrrolidino, hexamethyleenimino, halogeen, alkoxy, cycloalkoxy of piperazino zijn.

16. Formulering volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat (D) van het diazoniumdifluormethaansulfonaat een azaheterocyclische aromatische groep is.

17. Lichtgevoelig diazotypiemateriaal, met het kenmerk, dat het materiaal een drager bevat, die gesensibiliseerd is met de diazografieformulering volgens conclusie 14, 15 of 16.

18. Lichtgevoelige diazotypieformulering, met het kenmerk, dat de formulering (1) ten minste één lichtgevoelig diazoniumtrifluormethaansulfonaat volgens conclusie 1 en (2) ten minste één zuur labiel enolisch geblokkeerd koppelingsmiddel, dat is aangepast om bij aanwezigheid van zuur te worden verbonden met een actieve azokoppelingscomponent, bevat.

19. Formulering volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat (D) van het diazoniumtrifluormethaansulfonaat een gesubstitueerde of niet gesubstitueerde fenyl-, naftyl-, antryl-, fenantryl- of azaheterocyclische aromatische groep voorstelt.

20. Formulering volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat (D) van het diazoniumtrifluormethaansulfonaat gesubstitueerd fenyl, naftyl, antryl of fenantryl is, met één of meer substituenten, die gelijk of verschillend kunnen zijn, en die alkyl, alkylamino, dialkylamino, arylamino, aralkylamino, fenoxo, fenyl, fenylthioether, morfolino, piperidino, pyrrolidino, hexamethyleenimino, halogeen, alkoxy, cycloalkyl of piperazino zijn.

21. Formulering volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat het labiele geblokkeerde koppelingsmiddel de formule 24 heeft, waarin elke groep R, die gelijk of verschillend kunnen zijn, alkyl, alkenyl, alky-

8105190

nyl, aryl, cycloalkyl, cycloalkenyl, aralkyl, alkaryl, aralkenyl of alkenylaryl is en Y aryl is.

22. Formulering volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat het zure labiele geblokkeerde koppelingsmiddel de formule 25 heeft, waarin R₄ en R₅, die gelijk of verschillend kunnen zijn, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, cycloalkyl, cycloalkenyl, aralkyl, alkaryl, aralkenyl of alkenylaryl zijn, R₅ ook waterstof kan zijn en Y aryl is.

23. Formulering volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat het zure labiele geblokkeerde koppelingsmiddel de formule 26 heeft, waarin R₆, R₇ en R₈, die gelijk of verschillend kunnen zijn, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, cycloalkyl, cycloalkenyl, aralkyl, alkaryl, aralkenyl of alkenylaryl zijn en Y aryl is.

24. Formulering volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat het zure labiele geblokkeerde koppelingsmiddel de formule 27 heeft, waarin elk van de groepen R₁, R₂ en R₃, die gelijk of verschillend kunnen zijn, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, cycloalkyl, cycloalkenyl, aralkyl, alkaryl, aralkenyl of alkenylaryl zijn, Y aryl is en A een willekeurige brugverbinding is.

25. Formulering volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat het zure labiele geblokkeerde koppelingsmiddel de formule 28 heeft, waarin Y aryl is.

26. Formulering volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat het zure labiele geblokkeerde koppelingsmiddel de formule 29 heeft, waarin Y aryl is en A een willekeurige brugverbinding is.

27. Formulering volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat het zure labiele fenolische geblokkeerde koppelingsmiddel 1-naftyltrifenylmethylether, 1-methylcyclopentyl-1-naftylether, 1-butoxy-1-(1-naftoxy)ethaan, tert.butylfenylether, 2-(1-naftoxy)-3-methylbutaan, 1-(1-butoxy)-1-(1-naftoxy)ethaan, 1,2-bis(5-tert.butoxy-1-naftyl)ethaan, dibenzo(d,f)-2,2-dimethyl-1,3-dioxepine, dibenzo(d,f)-2-methyl-2-fenyl-1,3-dioxepine, dibenzo(d,f)-2,2-difenyl-1,3-dioxepine, 2,2'-di(2-tetrahydropyranoxy)difenyl, 2,3-isopropylideendioxynaftaleen, tert.butyl-1-naftylether, 1-naftyl-2-tetrahydropyranylether, benzo(e)-2-fenyl-1,3-dioxine, 1-tert.butoxy-5-benzylnaftaleen, tert.butyl-(4-broom-1-naftyl)ether, dibenzo(d,f)-2-methyl-1,3-dioxepine, β -methoxyethoxymethyl- α -naftylether of 3-methoxyethoxymethoxy)-N-(2-ethylfenyl)-2-naftaalamide is.

28. Lichtgevoelig diazotypiefotoreproductiemateriaal, met het kenmerk, dat het materiaal een drager bevat, die gesensibiliseerd is met de diazografieformulering zoals gedefinieerd in elk van de conclusies

8105190

18 tot 27.

29. Materiaal volgens conclusie 28, met het kenmerk, dat de drager een filmsubstraat is.

30. Fotopolymeriseerbaar preparaat, gekenmerkt door de aanwezigheid
5 van:

(1) een materiaal, dat fotopolymeriseerbaar is tot een hoger molecuulgewicht, welk materiaal een lactonmonomeer, een monomeer of voorpolymeer epoxide, een oxetan of een mengsel daarvan bevat, en

(2) een werkzame katalytische hoeveelheid van een diazoniumtrifluormethaansulfonaat, zoals gedefinieerd in conclusie 1, om de polymerisatie van het fotopolymeriseerbare materiaal na bestraling daarvan te
10 initiëren.

31. Preparaat volgens conclusie 30, met het kenmerk, dat het fotopolymeriseerbare materiaal een oxetan bevat.

15 32. Preparaat volgens conclusie 30, met het kenmerk, dat het fotopolymerisatiemateriaal een lactonmonomeer en een monomeer of voorpolymeer epoxide bevat.

33. Werkwijze voor het polymeriseren van een polymeriseerbaar materiaal, dat een lactonmonomeer, monomeer of voorpolymeer epoxide, oxetan
20 of een mengsel daarvan bevat, met het kenmerk, dat men een mengsel van het materiaal en een voor straling gevoelig diazoniumtrifluormethaansulfonaat zoals gedefinieerd in conclusie 1 vormt en vervolgens het verkregen mengsel aan bestraling blootstelt van een kwantiteit en een
25 kwaliteit, die voldoende is om het diazoniumtrifluormethaansulfonaat te ontleden en daarbij een produkt voort te brengen voor het initiëren van de polymerisatie van het materiaal.

34. Werkwijze volgens conclusie 33, met het kenmerk, dat men een fotopolymeriseerbaar materiaal toepast, dat een oxetan bevat.

35 35. Werkwijze volgens conclusie 33, met het kenmerk, dat men een fotopolymeriseerbaar materiaal toepast, dat een lactonmonomeer en een monomeer of voorpolymeer epoxide bevat.

36. Postief werkende diazografiefotoreproductiewerkwijze, gekenmerkt door de beeldsgewijze belichting van het diazotypiemateriaal zoals gedefinieerd in conclusie 17 van een kwaliteit en kwantiteit, die
35 voldoende is om fotochemisch ontleding te bewerkstelligen van het diazoniumtrifluormethaansulfonaat in de belichte gebieden en vervolgens het diazotypiemateriaal onder alkalische omstandigheden te ontwikkelen, zodat koppeling plaats heeft tussen de azokoppelingscomponent en niet ontleed diazoniumtrifluormethylsulfonaat.

40 37. Negatief werkende diazografiefotoreproductieproces, gekenmerkt

door beeldsgewijze belichting van het diazotypiemateriaal zoals gedefinieerd in conclusie 28 van een kwaliteit en kwantiteit, die voldoende is om fotochemisch katalytische hoeveelheden zuur eruit vrij te maken, derhalve koppelingsmoleculen te deblokkeren en vervolgens het diazotypiemateriaal te ontwikkelen onder alkalische omstandigheden, zodat actieve azokoppelingsverbindingen koppelen met niet ontleed diazoniumtrifluormethaansulfonaat in de belichte gebieden onder vorming van een azokleurstof.

38. Werkwijze volgens conclusie 37, met het kenmerk, dat men het diazotypiemateriaal verwarmt voorafgaande aan of gedurende de ontwikkeling tot een temperatuur tussen ongeveer 37°C en 100°C.

39. Werkwijze volgens conclusie 37, met het kenmerk, dat men voorts het ontwikkelde diazotypiemateriaal schoonmaakt.

40. Fotoreproductiewerkwijze, gekenmerkt door beeldsgewijze belichting van een drager, die bekleed is met het preparaat zoals gedefinieerd in conclusie 30 van een kwaliteit en een kwantiteit, die voldoende is om fotochemisch een hoeveelheid diazoniumtrifluormethaansulfonaat te ontleiden op een voldoende wijze om daarmee polymerisatie van het polymeriseerbare materiaal in de belichte gebieden te polymeriseren en vervolgens de belichte drager met een oplosmiddel af te wassen voor het daarbij verwijderen van niet gepolymeriseerd materiaal in de niet belichte gebieden en een omgekeerd beeld van een polymeer in de belichte gebieden achter te laten.

fig. 1

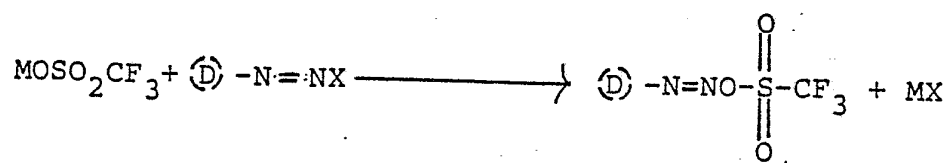
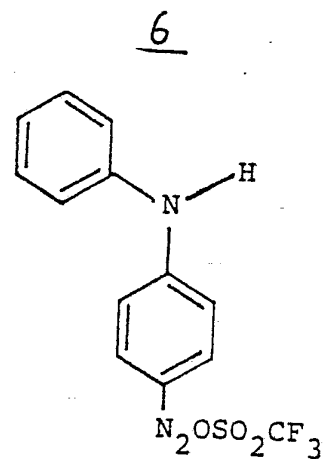
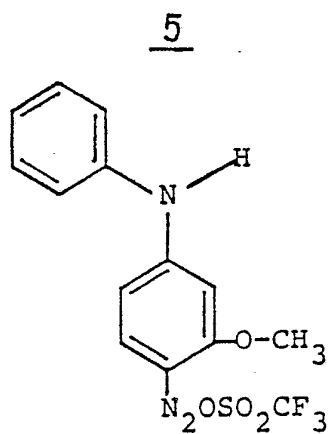
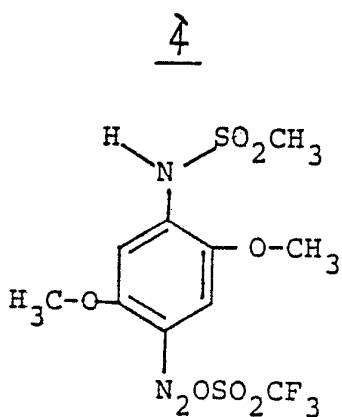
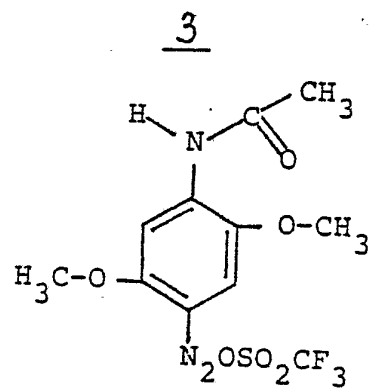
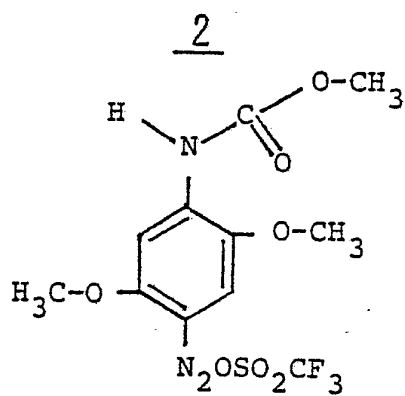
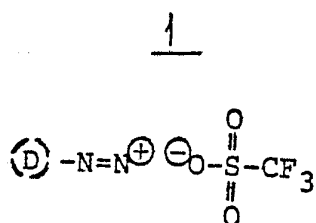
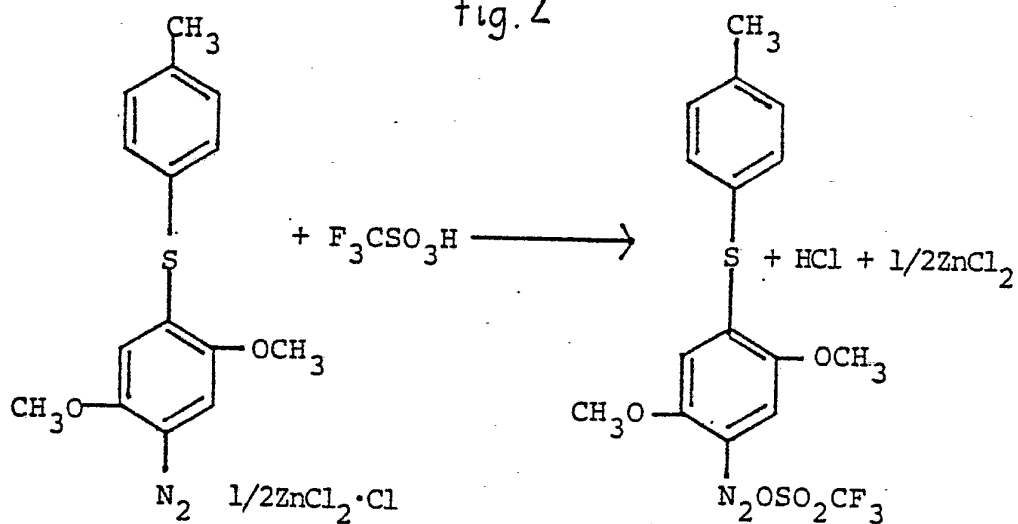
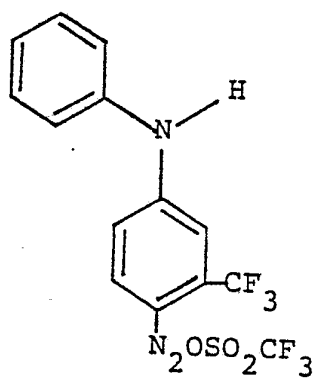


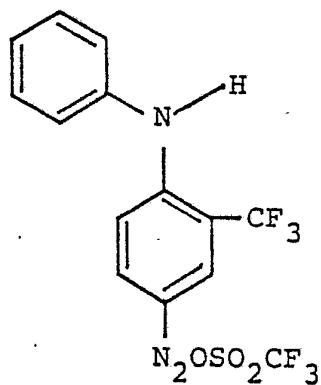
fig. 2



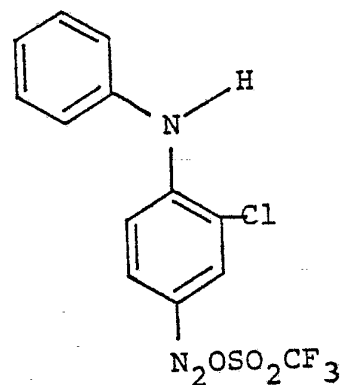
7



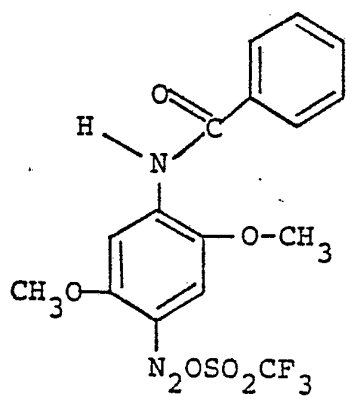
8



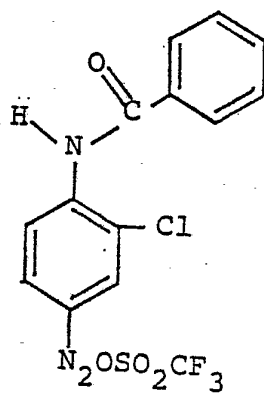
9



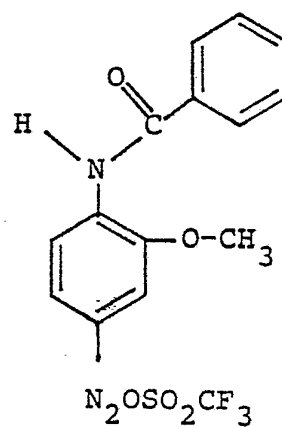
10



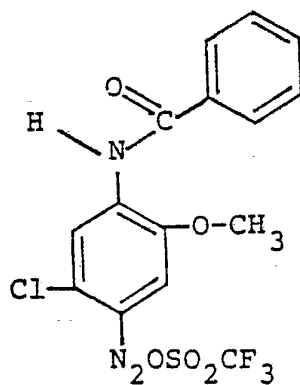
11



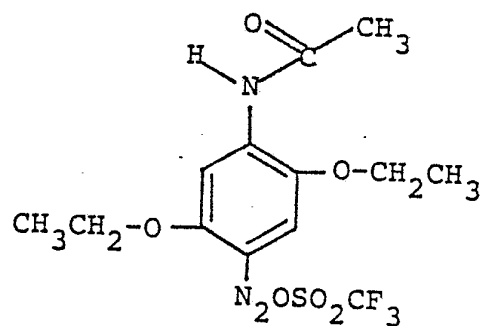
12



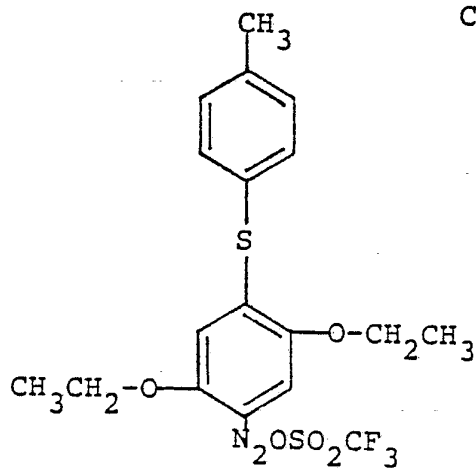
13



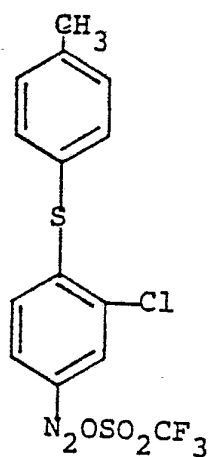
14



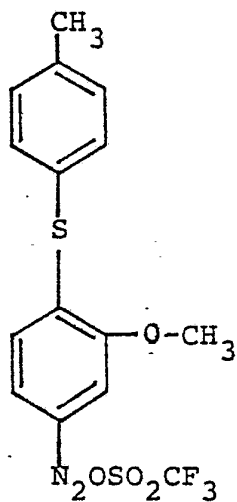
15



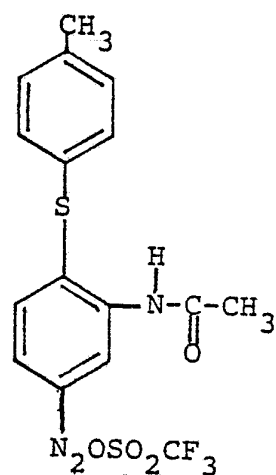
16



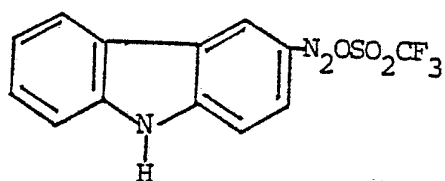
17



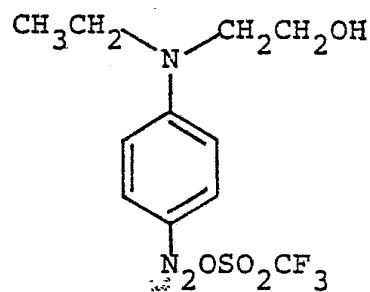
18



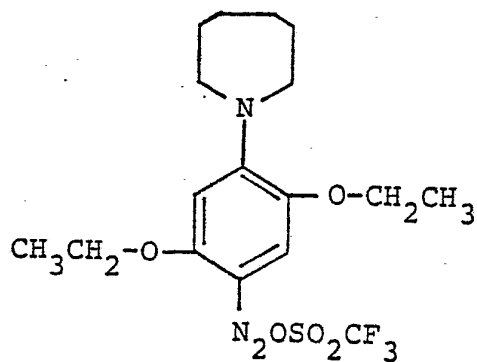
19



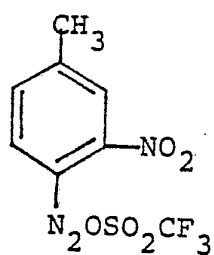
20



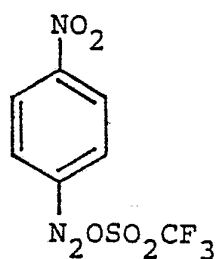
21



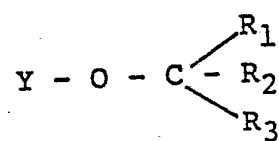
22



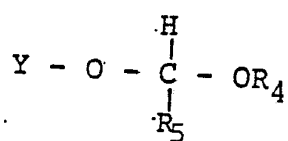
23



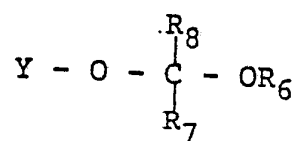
24



25

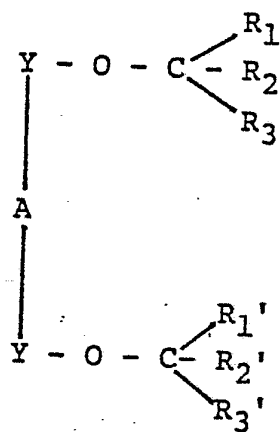


26

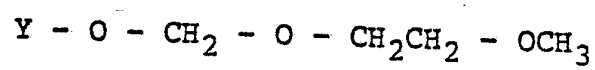


8105190

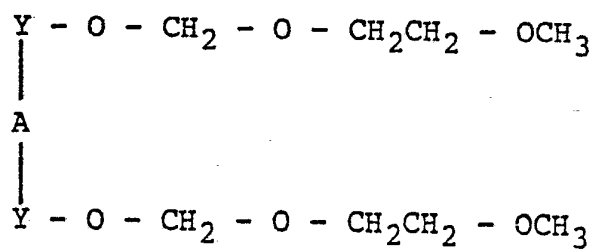
27



28



29



8105190