



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **247 980 A1**4(51) G 03 C 1/58
G 03 C 1/54

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

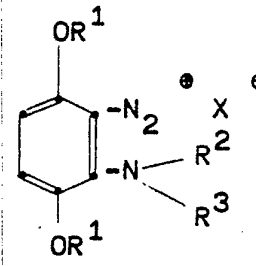
(21) WP G 03 C / 256 449 4 (22) 08.11.83 (44) 22.07.87

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

(72) Mustroph, Heinz, Dipl.-Chem.; Funk, Helga, Dipl.-Chem.; Haeßner, Rainer, Dipl.-Chem., DD

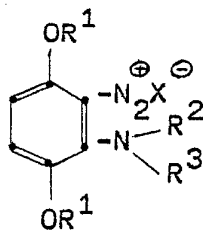
(54) **Zweikomponentendiazotypiematerial**

(57) Die Aufgabe, ein Diazotypiematerial mit Diazoniumverbindungen zu schaffen, die über 500 nm absorbieren, thermisch stabil sind, bei der Photolyse farblos zerfallen, nicht vorkuppeln und mit bekannten Kupplern Farbstoffe ergeben, deren Absorptionsmaxima identisch mit dem Empfindlichkeitsmaximum der Diazoniumverbindung sind, wird gelöst, indem das Zweikomponentendiazotypiematerial, bestehend aus Unterlage, Diazoniumsalz, Kuppler, Bindemittel als lichtempfindliches und kupplungsfähiges Diazoniumsalz Benzendiazoniumverbindungen der allgemeinen Formel, in der R¹ Alkyl; R², R³ Alkyl, Aralkyl, Hydroxyalkyl, Chloralkyl gemeinsam die zur Vervollständigung eines 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ringes notwendigen Alkylgruppen; X^o Anion bedeuten, enthält. Formel



Erfindungsanspruch:

Zweikomponentendiazotypiematerial, bestehend aus Unterlage, Diazoniumsalz, Kuppler, Bindemittel und gegebenenfalls weiteren Zusätzen, **gekennzeichnet dadurch**, daß es als lichtempfindliches und kupplungsfähiges Diazoniumsalz Benzendiazoniumverbindungen der allgemeinen Formel



in der

R¹ Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

R², R³ gleich oder verschieden, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Hydroxyalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Chloralkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, gemeinsam die zur Vervollständigung eines 5- oder 6gliedrigen gesättigten heterocyclischen Ringes notwendigen Alkylgruppen, der ein weiteres Heteroatom wie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten kann;

X Anion der Diazoniumverbindung;

bedeuten, enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Diazotypiematerial mit neuartigen lichtempfindlichen Verbindungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekanntlich werden für die Herstellung von Diazotypiematerialien lichtempfindliche Benzendiazoniumverbindungen verwendet, die in 4-Stellung zur Diazoniumgruppe eine sekundäre Aminogruppe und gegebenenfalls weitere Substituenten im Benzenring enthalten. Die Eigenempfindlichkeit dieser Benzendiazoniumverbindungen beschränkt sich, entsprechend der Lage der längstwelligen Absorptionsmaxima, auf den UV- und kurzwelligen sichtbaren Spektralbereich. Es war deshalb das Ziel vieler Arbeiten, die Empfindlichkeit der Diazoniumverbindungen weiter in den sichtbaren Spektralbereich zu verschieben, so z. B. durch Pyrendiazoniumverbindungen (US-PS 3486900) und Fluorendiazoniumverbindungen (DE-AS 1269480). Diese Diazoniumverbindungen besitzen jedoch eine Reihe von Nachteilen. Neben der komplizierten Synthese und geringen thermischen Stabilität schränken vor allem die bei der Photolyse entstehenden farbigen Zerfallsprodukte ihren Einsatz stark ein.

Eine weitere Möglichkeit wird im DD-WP 148910 mit 4-Dialkylaminostilben-4'-diazoniumverbindungen beschrieben. Bei diesen Diazoniumverbindungen tritt bei der Entwicklung (Azokupplung) eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums der Bildfarbstoffe gegenüber dem Absorptionsmaximum der Diazoniumverbindungen auf.

Dieser Effekt ist bei allen in der Diazotypie verwendeten Azokupplern zu finden.

Außerdem neigen diese Diazoniumverbindungen in der Schicht zur Vorkupplung.

In der DE-OS 2202251 werden 4-Dialkylaminobenzendiazoniumverbindungen beschrieben, die in 2-Stellung zur Diazoniumgruppe einen elektronenziehenden Substituenten tragen. Die längstwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums wurde dabei mit dem 2-Nitro-4-morpholino-5-methoxybenzendiazoniumtetrafluoroborat erreicht ($\lambda_{\max} = 471 \text{ nm}$). Für grünlichtempfindliche Diazotypiematerialien sind diese Diazoniumsalze somit auch nicht geeignet, da man hierfür Komponenten mit $\lambda_{\max} > 500 \text{ nm}$ benötigt. Hinzu kommt noch, daß die Photolyseprodukte des oben angeführten Diazoniumsalzes bereits farbig sind.

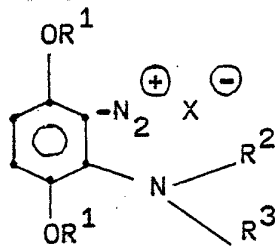
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Diazotypiematerial mit verbesserten Gebrauchseigenschaften zu schaffen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Diazotypiematerial mit Diazoniumverbindungen zu schaffen, die über 500 nm absorbieren, thermisch stabil sind, bei der Photolyse farblos zerfallen, nicht vorkuppeln und mit bekannten Kupplern Farbstoffe ergeben, deren Absorptionsmaxima identisch mit dem Empfindlichkeitsmaximum der Diazoniumverbindungen sind.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Zweikomponentendiazotypiematerial, bestehend aus Unterlage, Diazoniumsalz, Kuppler, Bindemittel und gegebenenfalls weiteren Zusätzen als lichtempfindliche und kupplungsfähige Komponente Benzendiazoniumverbindungen der allgemeinen Formel



in der

R¹ Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

R², R³ Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Hydroxyalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Chloralkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen; gemeinsam die Vervollständigung eines 5- oder 6gliedrigen gesättigten heterocyclischen Ring notwendigen Alkylgruppen der ein weiteres Heteroatom wie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten kann;

X[⊖] das Anion der Diazoniumverbindung bedeuten, enthält.

Als Anion können alle in der Diazotypie üblichen, wie z. B. Tetrafluorborat-, Tetrachlorozinkat-, Hydrogensulfat- oder Tosylatanionen verwendet werden.

Aus der DE-OS 2202251 ist bekannt, daß Alkoxygruppen in 3-Stellung zur Diazoniumgruppe das Absorptionsmaximum von Benzendiazoniumsalzen bathochrom verschieben. Darüber hinaus ist bekannt, daß elektronenziehende Substituenten (wie z. B. COCH₃, CN, NO₂) in 2-Stellung zur Diazoniumgruppe ebenfalls das Absorptionsmaximum bathochrom verschieben. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß stark elektronenschiebende Substituenten (wie z. B. Alkoxy und Dialkylamino) in 2,6-Stellung zur Diazoniumgruppe eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima zur Folge haben, die über die der elektronenziehenden Substituenten hinausgeht. Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Diazoniumsalze lassen sich leicht herstellen, sind gegenüber Licht über 500 nm lichtempfindlich, thermisch so stabil wie die besten bisher in der Diazotypie eingesetzten Diazoniumsalze, zerfallen bei der Photolyse farblos, kuppeln nicht vor und ergeben mit Derivaten des 2-Naphthol brillante Purpurfarbstoffe, so daß man ein Diazotypiematerial mit verbesserten Gebrauchseigenschaften erhält. Neben den in der Diazotypie bekannten Stabilisatorsäuren wie z. B. p-Toluensulfonsäure, Sulfosalicylsäure, Oxalsäure u. a. können alle bekannten Kuppler wie z. B. Acetessigsäurederivate, Cyanessigsäurederivate, Phenole, Naphthole u. a. eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Derivate des 2-Naphthol als Nullkuppler eingesetzt. Als filmbildendes Polymer können alle bekannten Bindemittel wie z. B. Celluloseester, Polyvinylalkohol u. a. eingesetzt werden. Als Trägermaterial ist jeder übliche Schichtträger, wie z. B. Papier, Glas, Kunststoffolie u. a. geeignet. Das Diazotypiematerial wird in üblicher Weise hergestellt, wobei die Komponenten in den üblichen Mengenverhältnissen eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

a) Herstellung

Beispiel 1

25,6 g (0,1 Mol) 2,3-Dinitro-hydrochinondiethylether werden mit 43,5 g (0,5 Mol) Morpholin 6 Stunden am Rückfluß gekocht. Danach wird die Lösung unter Rühren in 200 ml Wasser gegossen. Der Niederschlag wird abgetrennt und mit Wasser gewaschen.

Rohausbeute: 100% d. Th.

Am Alkohol umkristallisiert erhält man gelbe Kristalle von 2,5-Diethoxy-6-morpholinonitrobenzen mit dem Fp = 93–95°C. Das 2,5-Diethoxy-6-morpholinoanilin wird durch Reduzierung mit Zinkstaub und Salzsäure auf die übliche Art erhalten. Wahlweise wird das Amin auch durch katalytische Hydrierung erhalten.

Das Amin wird in Salzsäure mit wäßriger Natriumnitritlösung bei 0°C diazotiert und wahlweise das Diazoniumsalz durch Zugabe von Zinkchlorid und Natriumchlorid als Zinkchloriddoppelsalz, von Cadmiumchlorid und Natriumchlorid als Cadmiumchloriddoppelsalz oder von Natriumtetrafluorborat als Tetrafluorborat isoliert.

Beispiel 2–5

Wie oben ergeben andere 2,3-Dinitrohydrochinondialkylether mit anderen Aminen andere Zwischenprodukte. So erhält man z. B. aus 2,3-Dinitrohydrochinondimethylether und Dimethylamin 2,5-Dimethoxy-6-dimethylaminonitrobenzen (2) aus 2,3-Dinitrohydrochinondibutylether und Piperidin 2,5-Dibutoxy-6-piperidinonitrobenzen (3) aus 2,3-Dinitrohydrochinondiethylether und Pyrrolidin 2,5-Diethoxy-6-pyrrolidinonitrobenzen (4) und aus 2,3-Dinitrohydrochinondiethylether und Diethanolamin 2,5-Diethoxy-6-dihydroxyethylaminonitrobenzen (5)

Die Nitroverbindungen (2)–(5) werden auf die übliche Weise reduziert und diazotiert und geben mit Zinkchlorid, Cadmiumchlorid oder Natriumtetrafluorborat die entsprechenden isolierbaren Diazoniumsalze.

b) Anwendung

Beispiel 6

Zunächst wird eine 10%ige Celluloseacetatlösung in CH₂Cl₂/CH₃OH (7:1) hergestellt und auf 100 g Lösung 0,5 g Diethylphthalat zugesetzt. Unter Verwendung von 100 g der beschriebenen Lösung werden Beschichtungsmassen zur Herstellung von Diazotypieaufzeichnungsmaterialien dadurch hergestellt, daß folgende Verbindungen zugesetzt werden:

0,3g p-Toluensulfonsäure
 0,6g 2-Hydroxy-2'-methyl-3-naphthanilid
 0,75g 2,5-Diethoxy-6-morpholinobenzendiazoniumtetrafluoroborat

Die Beschichtungsmasse wird dann auf einen mit einer Haftschrift versehenen Polyethylenterephthalatfilmschichtträger aufgetragen und getrocknet. Man erhält ein grünlichtempfindliches Diazotypiematerial.

Nach dem Aufbelichten einer roten Vorlage und Entwickeln in Ammoniakatmosphäre erhält man ein purpurrotes Bild mit $\lambda_{\max} = 531 \text{ nm}$.

In der folgenden Tabelle sind weitere Beispiele angegeben, in denen nur ein anderer Kuppler eingesetzt wurde im Vergleich zu Beispiel 6.

Tabelle: Farbton und Absorptionsmaxima entwickelter Diazotypiematerialien, in denen analog Beispiel 6 nur der Kuppler geändert wurde.

Nr.	Kuppler	Farbton	λ_{\max} (nm)
7	2-Naphthol	hellrot	516
8	2,3-Dihydroxynaphthalen	weinrot	522
9	2-Hydroxy-2'-methoxy-3-naphthanilid	purpurrot	530
10	2-Hydroxy-2'-methoxy-4'-chlor-3-naphthanilid	purpurrot	532

Beispiel 11

Die Polymerlösung von Beispiel 6 wird mit folgenden Substanzen versetzt und das Trägermaterial des Beispiels 6 beschichtet:

0,3g Sulfosalicylsäure
 0,6g 2-Hydroxy-2'-methoxy-3-naphthanilid
 0,8g 2,5-Dibutoxy-6-piperidinobenzendiazoniumtetrafluoroborat

Die Beschichtungsmasse ergibt grünlichtempfindliches Diazotypiematerial. Nach dem Aufbelichten einer purpurnen Vorlage, Entwickeln in Ammoniakatmosphäre erhält man ein Purpurbild mit $\lambda_{\max} = 537 \text{ nm}$.

Beispiel 12

Die Polymerlösung des Beispiel 6 wird mit folgenden Substanzen versetzt und das Trägermaterial des Beispiels 6 beschichtet:

0,3g p-Toluensulfonsäure
 0,6g 2-Hydroxy-2'-methyl-3-naphthanilid
 0,7g 2,5-Diethoxy-6-pyrrolidinobenzendiazoniumzinkchloriddoppelsalz

Man erhält ein grünlichtempfindliches Diazotypiematerial. Nach dem Aufbelichten einer purpurnen Vorlage und Entwickeln in Ammoniakatmosphäre erhält man ein Purpurbild mit $\lambda_{\max} = 541 \text{ nm}$.