



**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11)

**645 738**

(21) Gesuchsnummer: 1025/81

(73) Inhaber:  
VEB Filmfabrik Wolfen, Wolfen 1 (DD)

(22) Anmeldungsdatum: 17.02.1981

(72) Erfinder:  
Walter, Reinhard, Dipl.-Chem., Wolfen (DD)  
Lischewski, Regina (-Werndl) Dipl.-Chem.,  
Wolfen III (DD)  
Marx, Jörg, Dr. Dipl.-Chem., Dessau (DD)  
Epperlein, Joachim, Dr. Dipl.-Chem., Wolfen III  
(DD)  
Opel, Matthias, Dr. Dipl.-Chem., Wittenberg  
(DD)

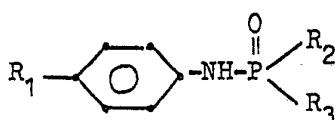
(24) Patent erteilt: 15.10.1984

(45) Patentschrift  
veröffentlicht: 15.10.1984(74) Vertreter:  
A. Rossel, Dipl.-Ing. ETH, Zürich

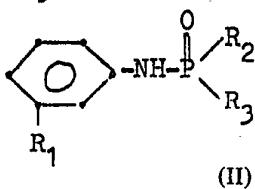
(54) Ein- oder Zweikomponentendiazotypiematerial.

(57) Durch den Einsatz von Lichtschutzstoffen soll die Lichtstabilität der Bildfarbstoffe eines Diazotypiematerials verbessert werden.

Dies wird durch den Einsatz von Phosphorsäure-esteraniliden und/oder Phosphorsäureaniliden der allgemeinen Formeln



(I)



(II)

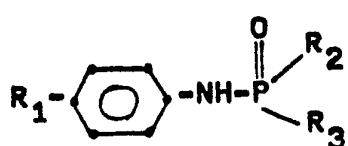
in der die Symbole die im Patentanspruch angegebene Bedeutung haben, erreicht.

Diese Verbindungen sind leicht zu synthetisieren, rufen keine Trübung oder Verfärbung des Materials hervor und besitzen eine gute Haftung im Schichtgefüge.

## PATENTANSPRUCH

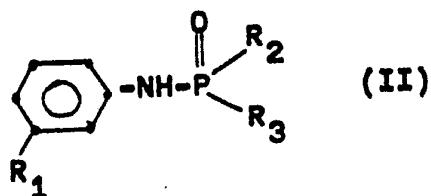
Ein- oder Zweikomponentendiazotypiematerial mit Lichtschutzstoffen, gekennzeichnet dadurch, dass es als Licht-

schutzstoff eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel



(I)

oder



(II)

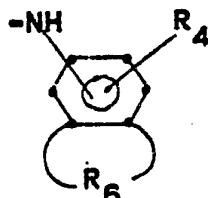
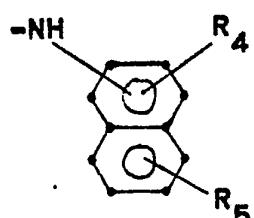
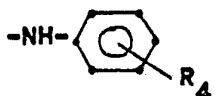
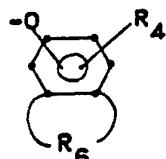
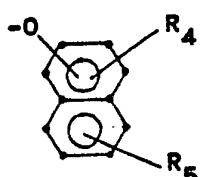
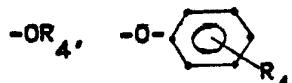
in der

 $R_1$ 

$-NO_2$ ,  $-SO_3H$ ,  $-CN$   
 $-NR_4R_5$ ,  $-N(R_6)_2$

 $R_2, R_3$ 

Halogen

 $-NR_4R_5$ 

$R_4, R_5$  Wasserstoff,  $n-CH_3(CH_2)_x-$ ,  $iso-CH_3(CH_2)_x-$

$R_6$   $-CH_2(CH_2)_xCH_2-$

X 0 bis 5

bedeuten, enthält.

Die Erfundung betrifft ein Diazotypiematerial mit verbesserten Lichtechnischeigenschaften der Bildfarbstoffe, das als Ein- oder Zweikomponentenmaterial verwendet werden kann.

Diazotypiematerialien sind während ihres Gebrauchs in Lesegeräten hohen Belastungen durch Licht ausgesetzt. Die

Lichtstabilität der Bildfarbstoffe (Azofarbstoffe) in der Schicht ist daher eine wesentliche Kenngrösse des Informations- und Aufzeichnungsmaterials. Höhere Lichtstabilität lässt sich erreichen durch einen dahingehend abgewandelten Molekülbau der Azofarbstoffe des Bildmaterials. Die Möglichkeiten in dieser Richtung sind jedoch begrenzt. Entsprechend abgewandelte Diazoniumsalze oder Kuppler dürfen solche wichtigen Eigenschaften eines Diazotypiematerials wie thermische Stabilität, Kupplungsaktivität, Lichtempfindlichkeit, Absorptionsmaximum nicht nachteilig beeinträchtigen. Geeignete Diazoniumsalze oder Kuppler sind nur mit hohem

Syntheseaufwand zugänglich, ohne die geforderten Eigenchaften in gewünschtem Masse erzielen zu können. Solche, durch veränderten Molekülbau lichtstabilier gemachte Azofarbstoffe als Bildfarbstoffe in Diazotypiematerialien finden sich in DE-PS 6 970 51, DE-PS 8 386 92, DE-PS 8 649 51.

Es erscheint daher weniger aufwendig, bewährten Diazosystemen Stoffe zuzusetzen, deren Anwesenheit in der Schicht die Lebensdauer der Bildfarbstoffe unter den Lichteinstrahlungsbedingungen des Lesegerätes verlängert. Über die Verwendbarkeit von geeigneten Stoffen als Lichtschutzstoffe entscheiden solche Eigenschaften wie Systemverträglichkeit, geringe Schleierbildung und nicht zuletzt die synthetische Zugänglichkeit. Lichtschutzstoffe für Diazotypiematerialien sollten daher unter Wahrung hoher Wirksamkeiten möglichst einfache Strukturen aufweisen bzw. aus zugänglichen Ausgangsverbindungen leicht synthetisierbar sein. Die dazu aus der Literatur bekannten Verbindungen und Verbindungsklassen wie sterisch gehinderte Phenole (DE-PS 1 772 981) und Ethyleniaminderivate (DE-AS 1 797 322) bringen mit Rücksicht auf ihre präparative Zugänglichkeit nicht die gewünschte Verbesserung der Lichtechntheit der Azofarb-

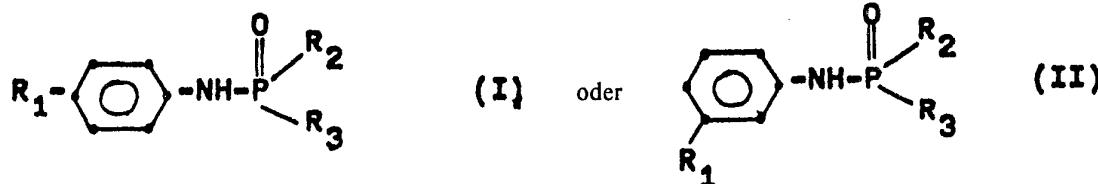
stoffe. Die Wirksamkeit dieser Verbindungen und Verbindungsklassen ist, gemessen am Aufwand für ihre Darstellung, nicht zufriedenstellend.

Ziel der Erfindung ist es, die Lichtstabilität des Diazomikrofilms und damit die Beständigkeit der gespeicherten Informationen unter den Bedingungen des Lesegerätes zu verbessern.

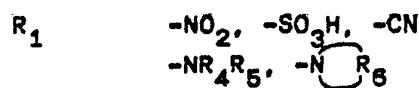
Die bekannten, bisher zum Einsatz gelangten Lichtschutzstoffe aus den Verbindungsklassen der sterisch gehinderten <sup>10</sup> Phenole oder der Ethyleniaminderivate erbrachten nicht das gewünschte Mass an Lichtschutzwirkung und waren im Verhältnis dazu recht schwierig darstellbar.

Aufgabe der Erfindung ist es, Lichtschutzstoffe zu finden, die bei gesteigerter Wirksamkeit leicht synthetisierbar sind, <sup>15</sup> eine gute Haftung in der Schicht besitzen und keine Trübung oder Verfärbung des Films hervorrufen.

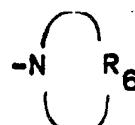
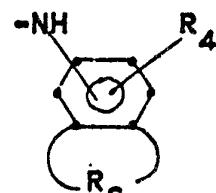
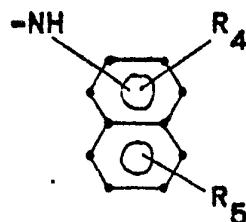
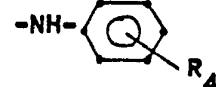
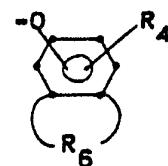
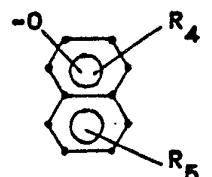
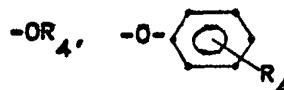
Erfundungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass ein Ein- oder Zweikomponentendiazotypiematerial mit Lichtschutzstoffen als Lichtschutzstoffe eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel



in der



$R_2, R_3$       Halogen



$R_4, R_5$  Wasserstoff,  $n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{-}$ ,  $\text{iso}\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{-}$

$R_6$   $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2-$

X 0 bis 5

bedeuten, enthält.

Die Substanzen weisen eine gute chemische Inertheit auf und verbessern die Lichtstabilität des Azofarbstoffes wesentlich. Die Verbindungen sind (in die Schicht) gut einzubringen und für Ein- und Zweikomponentenmaterialien verwendbar. Sie besitzen einen festen Aggregatzustand und weisen eine gute Haftfähigkeit in der Schicht auf. Erscheinungen wie Verflüchtigung des Lichtschutzstoffes oder Erweichung der Schicht werden dadurch vermieden. Sie sind chemisch inert gegen andere Bestandteile des Diazosystems. Bei Wahrung hoher Wirksamkeiten besteht ihr Vorteil in der leichten Synthesierbarkeit. Ihre Darstellung ist zum grossen Teil aus der Literatur bekannt (Houben/Weyl, Meth. Org. Chem., G. Thieme Verlag Stuttgart 1964, Bd. XII/2 P-Verb.). Sie erfolgt in einfacher Weise durch Umsetzung von Phosphoroxychlorid bzw. Phosphorsäureesterchloriden mit den entsprechenden N-Basen in inerten oder basischen Lösungsmitteln. Letztere sind vorteilhafter, da kein Hydrochlorid der N-Basen anfällt und die Produktisolierung leichter wird.

#### Ausführungsbeispiele

1. In 1000 ml einer 7,5%igen Zelluloseacetat-Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  wird ein Diazosystem folgender Zusammensetzung eingebracht und damit 10–15  $\text{m}^2$  Unterlage begossen, wodurch ein transparenter Film entsteht

|       |   |
|-------|---|
| 8,0 g | 2,5 Diethylhydroxy-4-morpholino-benzendiazoniumtetrafluoroborat |
| 4,8 g | 2-Hydroxy-3-naphthoësäure-2-methoxy-anilid                      |
| 3,2 g | Resorcin  |
| 1,2 g | Sulfosalicylsäure   |
| 8,5 g | Phosphorsäureethylesterphenylester-4-nitroanilid                |

Durch Einwirken basischer Medien wird der Bildfarbstoff erzeugt. Der Bildfarbstoff ist mindestens 350% lichtechter als ohne diesen Lichtschutzstoff.

2. Eine Glasplatte wird mit folgender Acetylzelluloselösung (in oben genannter Weise) beschichtet:

|                     |  |
|---------------------|--|
| <sup>10</sup> 8,0 g | 2,5 Dibutoxy-4-morpholinobenzen-diazonium-tetrafluoroborat |
| 4,8 g               | 2-Hydroxy-3-naphthoësäure-2-methoxyanilid                  |
| 3,2 g               | Resorcin   |
| 1,2 g               | Sulfosalicylsäure  |
| <sup>15</sup> 8,0 g | Phosphorsäurephenylesteranilid-4-nitroanilid               |

Die Verbesserung der Lichtstabilität durch Zusatz dieses Lichtschutzstoffes liegt bei 300 %.  
3. In 1000 ml einer 10%igen Zelluloseacetatlösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ , die auf etwa 10–15  $\text{m}^2$  Fläche begossen wird und einen transparenten Film ergibt, wird ein Diazosystem folgender Zusammensetzung gebracht:

|                     |  |
|---------------------|--|
| <sup>25</sup> 8,0 g | 2,5-Diethoxy-4-morpholino-benzen-diazoniumtetrafluoroborat |
| 5,2 g               | 2,5 Dihydroxynaphthalin                                    |
| 3,6 g               | Acetoacetanilid  |
| 15,0 g              | Toluensulfonsäure  |
| 8,0 g               | Phenoxy-(4-nitroanilido)phosphorsäure                      |

<sup>30</sup> Die Verbesserung der Lichtstabilität liegt bei 300%.  
4. In 1000 ml 8%iger Polystyrol-Lösung in Aceton, die auf 10–15  $\text{m}^2$  einer weissen undurchsichtigen Papierunterlage gegossen wird, ist ein Diazosystem folgender Zusammensetzung enthalten:

|                     |   |
|---------------------|---|
| 8,0 g               | p-NN-Diäthylaminobenzendiazoniumtetrachlorozinkat |
| 4,8 g               | 2-Hydroxy-3-naphthoësäure-2-methoxyanilid         |
| <sup>40</sup> 3,2 g | Resorcin  |
| 1,2 g               | p-Toluensulfonsäure                               |
| 3,8 g               | Thioharnstoff                                     |
| 8,0 g               | Phosphorsäurephenylester-4-nitroanilid-chlorid    |

<sup>45</sup> Die Verbesserung der Lichtstabilität liegt bei ca. 200 %.