[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 74155

C (45) [illegible]

(51) Kv.lk.⁴/Int.Cl.⁴ G 03 C 1/54

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus – Patentansökning 840917
(22) Hakemispäivä – Ansökningsdag 07.03.84
(23) Alkupäivä – Giltighetsdag 07.03.84
(41) Tullut julkiseksi – Blivit offentlig 10.09.84
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. – Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.08.87
(86) Kv. hakemus – Int. ansökan
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus – Begärd prioritet 09.03.83
Saksan liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) P 3308395.9 Toteennäytetty-Styrkt

(71) Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main, Saksan liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE)

(72) Siegfried Scheler, Wiesbaden, Saksan liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Kaksikomponentti-diatso-valokopioaines - Tvåkomponent-diazo-ljuskopiematerial

(57) Tiivistelmä

Keksinnön kohteena on kaksikomponenttidiatso-valokopioaines, joka käsittää alustan ja valoherkän kerroksen, joka koostuu vähintään yhdestä diatsonium-yhdisteestä ,joka on johdettu p-fenyleenidiamiinista ja jossa 4-asemassa on emäksinen, heterosyklinen tähde ja 2- ja 5-asemassa eetteriryhmiä, liitäntäkomponentista ja happamesta stabiloimisaineesta, jolloin diatsonium-yhdiste on läsnä bentseeni- tai tolueenisulfonaattina. Tämänlaatuiset ainekset osoittautuvat hyvin varastointikelpoisiksi ja hyvin kehittymisalttiiksi.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett tvåkomponentdiazo-ljuskopiematerial som består av an skiktbärare och ett ljuskänsligt skikt av minst en diazoniumförening, vilken härletts från p-fenylendiamin och i 4-positionen bär en basisk, heterocyklisk rest och i 2- och 5-positionen etergrupper, en kopplingskomponent och en sur stabilisator, varvid diazoniumföreningen föreligger som bensen-eller toluensulfonat. Materialen av detta slag visar sig vara väl lagringsbeständiga och mycket framkallningsmottagliga.

Kaksikomponentti-diatso-valokopioaines

Keksinnön kohteena on kaksikomponentti-diatso-valokopioaines, joka koostuu alustasta ja valonherkästä kerroksesta, joka sisältää ainakin yhden diatsonium-yhdisteen, joka on johdettu p-fenyleenidiamiinista ja jonka 4-asemassa on emäksinen, heterosyklinen tähde ja 2- ja 5-asemassa eetteriryhmiä, liitäntäkomponentin ja happamen stabiloimisaineen.

Kaksikomponentti-diatso-valokopioainekset, jotka käsittävät alustan ja sillä valonherkän kerroksen, joka koostuu diatsonium-yhdisteestä, liitäntäkomponentista ja happamesta stabiloimisaineesta, ovat tunnettuja. Valotettaessa kemiallisesti vaikuttavalla säteilyllä hajoaa diatsonium-yhdiste valolle altistetuilla kohdilla värittömästi, kytkeytymiskyvyttömiksi yhdisteiksi. Kaksikomponentti-diatso-valokopioaineksen kehittäminen tapahtuu tavallisesti kuivalla tai kostealla ammoniakkikaasulla. Tällöin hapan stabiloimisaine neutraloituu ja samanaikaisesti alkaa pH-muutoksen johdosta valonherkässä kerroksessa kytkeytymisreaktio kohdissa, joihin valo ei ole osunut, niihin jääneen diatsonium-yhdisteen ja liitäntäkomponentin välillä.

On myös tunnettua, että diatsonium-yhdisteille, jotka on johdettu p-fenyleenidiamiinista ja jotka ovat substituoituja 2- ja 5-asemassa eetteriryhmillä, on niiden suuren valoherkkyyden ohella kirjoalueella n. 400 nm erityisesti ominaista hyvä pysyvyys ja monia käyttötarkoituksia varten riittävä kytkemisaktiivisuus. Lisäksi nämä diatsonium-suolat liittyvät monien liitäntäkomponenttien kanssa voimakkaasti ja hohtaviksi atsoväriaineiksi, joilla on suuri optinen tiheys. Erityisen sopivia ovat sellaiset yhdisteet, jotka 4-asemassa diatsonium-ryhmään nähden ovat substituoituja heterosyklisellä tähteellä, esim. morfoliini-tähteellä, ja 2- ja 5-asemassa alkoksi-tähteillä, jossa on 1-6 hiiliatomia. Näitä yhdisteitä on helposti saatavissa, ne kytkeytyvät esim. sinikomponenttien kanssa voimakkaiksi,

loistavan sinisiksi atsoväriaineiksi, joilla on suuri näkyvä tiheys, ja fotolysoituvat käytännöllisesti värittömiksi hajoamistuotteiksi. Tällaisia yhdisteitä ovat esimerkiksi 4-N-morfoliini-bentseenidiatsonium-suolat, jotka 2- ja 5-asemassa ovat substituoituja alkyyli-ryhmällä, jossa on pidemmät alkyyli-tähteet, esim. n-propoksi-, iso-propoksi, n-butoksi, iso-butoksi-, n-amyylioksi-, iso-amyylioksi-, heksyylioksi- ja sykloheksyyli-ryhmällä. Näille yhdisteille on verrattuna 2,5-didubtituoituihin dimetoksi- ja dietoksi-yhdisteisiin lisäksi vielä ominaista suurempi lämmönkestävyys ja suurempi kytkentäaktiivisuus. Lisäksi siirtyvät sinisten kytkentäväriaineiden värisävyt alkoksi-tähteen hiiliatomien nousevan lukumäärän mukana punertavasta vihertävän siniseen. Vihertävän siniset atsoväriaineet antavat yhdessä oranssin väristen ja ruskeiden atsoväriaineiden kanssa neutraaleja mustia värisävyjä ja sopivat siten erityisen hyvin mustan tarkennuksiin.

Diatsonium-yhdisteen pysyvyyteen ja kytkemisaktiivisuuteen ei kuitenkaan vaikuta ainoastaan diatsoniumsuola-kationi, vaan myös diatsoniumsuola-anioni. Tavallisissa herkistysvalmisteissa ovat diatsonium-yhdisteet epäorgaanisten happojen, esim. kloorivetyhapon, rikkihapon, fosforihapon, boorifluorivetyhapon, heksafluorifosforihapon suoloina tai diatsoniumkloridi-kaksoissuoloina sinkkikloridin, kadmiumkloridin ja tinatetrakloridin kanssa. Hyvän vesiliukoisuutensa takia ovat vesipitoisia herkistysvalmisteita varten erityisesti rikkihappoiset suolat ja sinkkikloridi-kaksoissuolat sopivia. Orgaanisia herkistysvalmisteita varten käytetään erityisesti diatsoniumtetrafluoriboraatteja ja diatsonium-heksafluorifosfaatteja. Tavallisimmin käytettyjen diatsoniumkloridien, -vetysulfaattien, -tetrafluoriboraattien sekä diatsoniumkloridi-kaksoissuolojen sinkkikloridin ja kadmiumkloridin kanssa haitta on niiden suhteellisen vähäinen lämmönkestävyys sekä niiden liian suuri kytkemisaktiivisuus. Kaksikomponenttipdiatso-valokopioaines,

joka sisältää näitä diatsonium-suoloja valonherkässä kerroksessa, kehittyy useimmissa myytävissä jäljennyslaitteissa riittävän nopeasti, mutta sillä on kuitenkin selvästi lyhentynyt varastointi-ikä. Diatsoniumheksafluorifosfaatit sensijaan ovat huomattavasti lämmönkestäväpiä kuin edellä mainitut diatsonium-suolat ja diatsoniumkloridi-kaksoissuolat, mutta niiden kytkemisaktiivisuudessa on kuitenkin huomattavia haittoja. Kaksikomponentti-diatso-valokopioaines, joka sisältää näitä diatsoniumheksafluorifosfaatteja, on erittäin hyvin varstointia kestävä, mutta kehittyy kuitenkin vain hitaasti, niin että tällaisen diatso-valokopioaineksen saauvutettavissa oleva suurin optinen tiheys saavutetaan vasta moninkertaisen kehittämisen jälkeen. Vähäinen kehittymisalttius ei kuitenkaan ole hyväksyttävä tavallista jäljentämistä varten.

Eräs nykyään käytännössä käytettyjen erittäin valonherkkien kaksikomponentti-diatso-valokopioainesten haitta on, että nämä ainekset eivät ole riittävän varastointikelpoisia tai että niitä ei voida riittävän nopeasti kehittää suurtehojäljennyslaitteissa. Varastointi-ikä ja kehittymisalttius ovat vastakkaisia, niin että kaksikomponentti-diatsotypia-aines, jolla on hyvä varastointi-ikä, on yleensä huonommin kehittyvä kuin sellainen, jolla on vähäinen varastointiikä. Hyvää varastointi-ikää vaaditaan erityisesti siellä, missä on vain pieni kopion tarve tai siellä, jossa varastointi tapahtuu äärimmäisissä ilmastollisissa olosuhteissa, esimerkiksi kostean lämpöisessä trooppisessa ilmastossa.

Siten tämän keksinnön tehtävänä oli asettaa käytettäväksi erittäin valonherkkä kaksikomponentti-diatso-valokopioaines, joka huolimatta hyvästä varastointikelpoisuudestaan on nopeasti ja ongelmattomasti työstettävissä kaupallisesti saatavissa jäljennöslaitteissa ja joka antaa kontrastiltaan hyvin voimakkaita kopioita värittömällä kuvataustalla. Kaksikomponentti-diatso-valokopioaineksen kehittymisalttiuden ja varastointi-iän määräävät hapan stabiloimisaine valonherkässä kerroksessa ja kehittämisolosuhteet sekä erityisesti diatsonium-

yhdisteen ja liitäntäkomponentin kytkemisaktiivisuus. Diatsoniumyhdisteen kytkemisnopeuden määrää puolestaan diatsoniumsuola-kationin ja diatsoniumsuola-anionin kemiallinen rakenne.

Tämän tehtävän ratkaisu lähtee alussa mainitusta kaksikomponentti-diatsovalokopioaineksesta, joka koostuu alustasta ja valonherkästä kerroksesta, joka sisältää ainakin yhden diatsonium-yhdisteen, joka on johdettu p-fenyleenidiamiinista ja jolla 4-asemassa on emäksinen, heterosyklinen tähde ja 2- ja 5-asemassa eetteriryhmiä, liitäntäkomponentin ja happaman satbiloimisaineen, ja se on tunnettu siitä, että diatsonium-yhdiste on läsnä bentseeni- tai tolueenisulfonaattina.Tolueenisulfonaattina tulee kysymykseen erityisesti p-tolueenisulfonaatti.

Tällä tavalla saadaan kaksikomponentti-diatso-valokopioaines, joka on erittäin valonherkkä ja, huolimatta suuresta kehittymisalttiudestaan, yllättävästi myös varsin varastointikelpoinen, sekä kuivissa lämpimissä että myös kosteissa lämpimissä ilmasto-olosuhteissa. Se kehittyy hohtaviksi väriaineiksi, joilla on suuri optinen tiheys, eikä sillä ole diatsoniumsuola-kationin fotolyysireaktiosta ja diatsoniumsuola-anionin läsnäolosta aiheutuvaa loppuunvalotetun ja kehitetyn diatso-kopioaines-taustan ei-toivottua värjäytymistä. Suurta kehittymisalttiutta toivotaan erityisesti siellä, missä hyvin suurella jäljennysnopeudella ja tai matalalla kehittämislämpötilalla kopiotarve on suuri.

US-patentista 3 219 447 tunnetaan valonherkkien painolaattojen valmistusta varten orgaanisissa liuottimissa orgaanisten sulfonihappojen liukoisia diatsonium-suoloja. Erottamista varten 4-N-morfoliini-2,5-dietoksi- ja 4-N-morfoliini-2,5-dibutoksi-bentseenidiatsonium-suoloista esitetään kuitenkin alitsariini-3-sulfonihappo. Nämä suolat ovat orgaanisiin herkistämisvalmisteisiin hyvin liukoisia mutta vesipitoisiin eivät riittävän liukoisia. Lisäksi on tällaisen aineksen loppuunvalotettu pohja värjäytynyt kel-

taiseksi, niin että näiden yhdisteiden käyttö kaksikomponentti,diatso-valokopioainesten valmistusta varten ei tule kysymykseen.

Polykondensaatiotuotteiden erottamiseksi erikois-diatsonium-yhdisteistä ja metyleeniaktiivisista yhdisteistä mainitaan US-patentissa 3 849 392 suuri määrä aromaattisia sulfonihappoja. Diatsokomponenttina käytetään näitä polykondensaatiotuotteita varten kuitenkin yhdisteitä, jotka on johdettu difenyylistä, difenyyliamiinista, difenyylisulfidista, diefenyylioksidista ja difenyleenioksidista. Myöskään näitä diatso-polykondensaatteja ei käytetä kaksikomponentti-diatso-valokopioaineksen valmistukseen.

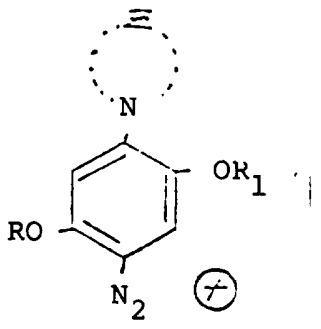
Havaittiin, että ainoastaan diatsonium-bentseenisulfonaatit ja -tolueenisulfonaatit ovat hyvin liukoisia sekä vesipitoisiin että myös orgaanisiin herkistämisvalmisteisiin ja ovat samanaikaisesti myös lämmönkestäviä. Oli yllättävää, että esimerkiksi 4-N-morfoliini-2,5-dibutoksi-bentseenidiatsonium-mesityleenisulfonaatilla on selvästi huonompi lämmönkestävyys kuin esimerkiksi vastaavalla ja keksinnön mukaisesti käytetyllä rakennehomologisella tolueenisulfonaatilla. Saman diatsonium-kationin diatsoniumsuolat naftaliinisulfonihapon, sulfosalisyylihapon ja kloratun bentseenisulfonihapon kanssa eivät ole riittävän liukoisia herkistämisvalmisteisiin. Käytettäessä naftaliinisulfonaattia kaksikomponentti-diatso-valokopioaineksissa havaitaan jopa lisääntyneellä varastointiajalla loppuunvalotetun pohjan värjäytyminen.

US-patentisa 3 552 048 tunnetaan diatsoniumsuolojen p-klooribentseenisulfonaatteja, jotka 4- asemassa diatsoniumryhmään nähdään ovat substituoituja heterosyklisellä emäksisellä tähteellä ja jotka ovat sopivia lämpökehitettävien kaksikomponentti-diatso-valokopioainesten valmistusta varten, joilla on suuri työstönopeus. Nämä yhdisteet ovat hyvin lämpöä kestäviä, mutta eivät kuitenkaan liukene riittävästi vesipitoisiin herkistämisvalmisteisiin.

Lopuksi tunnetaan saksalaisesta hakemusjulkaisusta DE-OS 32 02 208 aromaattisten mono- ja dikarboksyylihappojen sulfonihappojen diatsoniam-suoloja, joille on ominaista suuri lämmönkestävyys, vähäinen syttyvyys ja näillä yhdisteillä valmistettujen diatso-valokopioainesten parempi varastointi-ikä. Näiden diatsonium-suolojen liukoisuus tavallisiin vesipitoisiin ja orgaanisiin herkistämisvalmisteisiin ei, huolimatta liukenemista välittävien lisäaineiden käytöstä ole täysin riittävä. Sentähden voidaan valmistaa ainoastaan herkistämisvalmisteita, joilla on pieni diatso-pitoisuus. Tämä haitta johtaa huomattaviin päällystysteknologisiin ongelmiin.

Kaiken tämän jälkeen ei mitenkään ollut odotettavissa, että datsoniumsuola-anionien suuresta joukosta yhdessä tunnettujen diatsoniumsuola-kationinen kanssa voidaan saada valonherkkiä kerroksia, joita voidaan työstää sekä vesipitoisesta että myös orgaanisesta liuoksesta ja jotka antavat suuren valonherkkyyden, hyvän kehitettävyyden ja hyvän varastointi-iän.

Diatsonium-suolan kationeina, joita keksinnön mukaisesti käytetään, tulevat kysymykseen sellaiset, joilla on yleinen kaava:



jossa R ja R_1 ovat samanlaisia tai erilaisia ja ovat alkyyli, aralkyyli, alkoksialkyyli tai sykloalkyyli ja Z on yhdessä typpiatomin kanssa, johon se on sitoutunut, heterosyklinen, mahdollisesti happea, rikkiä ja typpeä sisältävä 5- tai 6 jäseninen tähde. R ja R_1 ovat edullisesti alkyyli-ryhmiä,

joissa on 2-6 hiiliatomia, ja heterosyklisenä tähteenä toimivat edullisesti mahdollisesti substituoidut morfoliini-, piperidiini-, piperatsiini-, pyrrolidiini- ja tiomorfoliini-tähteet.

Keksinnön mukaisesti käyttökelpoisia ovat tämän mukaisesti esimerkiksi seuraavat bentseenidiatsonium-tolueeni- tai bentseenisulfonaatit:

4-N-piperidiini-2,5-dietoksi-bentseenidiatsonium-p-tolueenisulfonaatti,

2-N-piperidiini-2,5-dipropoksi-bentseenidiatsoniumbentseenisulfonaatti,

4-N-piperidiini-2,5-dibutoksi-bentseenidiatsonium-p-tolueenisulfonaatti,

4-N-piperidiini-2,5-di(iso)amyylioksi-bentseenidiatsonium-bentseenisulfonaatti,

4-N-pyrrolidiini-2,5-dipropoksi-bentseenidiatsonium-p-tolueenisulfonaatti,

4-N-pyrrolidiini-2,5-dibutoksi-bentseenidiatsonium-bentseenisulfonaatti,

4-N-piperatsiini-2,5-di(iso)propoksi-bentseenidiatsonium-p-tolueenisulfonaatti,

4-N-(4'-N-metyyli)piperatsiini-2,5-dibutoksi-bentseenidiatsonium-p-tolueenisulfonaatti,

4-N(4'-N-asetyyli)piperatsiini-2,5-dipropoksi-bentseenidiatsonium-p-tolueenisulfonaatti,

4-N-morfoliini-2,5-di(iso)propoksi-bentseenidiatsonium-p-tolueenisulfonaatti,

4-N-morfoliini-2,5-dibutoksi-bentseenidiatsonium-p-tolueenisulfonaatti,

4-N-morfoliini-2,5-di(iso)butoksibentseenidiatsonium-bentseenisulfonaatti,

4-N-morfoliini-2,5-diheksyylioksi-bentseenidiatsonium-bentseenisulfonaatti,

4-N-morfoliini-2,5-disyklopentyylioksi-bentseenidiatsonium-bentseenisulfonaatti,

4-N-morfoliini-2,5-dietoksietoksi-bentseenidiatsonium-p-tolueenisulfonaatti,
4-N-morfoliini-2-metoksi-5-bentsyylioksi-bentseenidiatsonium-bentseenisulfonaatti,
4-N-tiomorfoliini-2,5-dipropoksi-bentseenidiatsonium-p-tolueenisulfonaatti.

Diatsoniumsuolat saadaan bentseeni-, p-tolueenisulfohapon tai o-tolueenisulfohapon tai niiden alkalisuolojen ja jonkun diatsonium-yhdisteen reaktiotuotteina. Reaktio saatetaan tavallisesti tapahtumaan heikosti happamessa, vesipitoisessa liuoksessa ja tällöin saatu diatsonium-sulfonaatin sakka eristetään suodattamalla ja pestään neutraaliksi kyllästetyllä keittosuolaliuoksella . Diatsonium-yhdisteinä, joita käytetään reaktiota varten aromaattisen sulfohapon kanssa, voidaan käyttää herkistämisvalmisteita varten tunnettuja hyvin vesiliukoisia diatsoniumklorideja, diatsoniumvetysulfaatteja tai diatsoniumsinkaatteja. Valmistuksessa ei ole tarpeen eristää diatsoniumsuolaa kloridina, vetysulfaattina tai sinkaattina.

Keksinnön mukaisesti ovat myös diatsonium-yhdisteiden seokset käyttökelpoisia, joista yhdisteistä vähintään yksi yhdiste on bentseeni- tai tolueenisulfonaatti.Näissä tapauksissa on bentseeni- tai tolueenisulfonaattia läsnä vähintäin 75 paino-%, laskettuna läsnäolevista diatsonium-yhdisteistä.

Vesipitoinen diatsoniumsuolaliuos on vastaavan amiinisuolan diatsotoinnin jälkeen riittävä reaktiovälineeksi. Koska diatsoniumsulfonaatin valmistuksessa voidaan luopua sinkistä ja sinkkisuoloista, jää aikaisemmissa perinnäissä diatso-valmistusmenetelmissä kustannuksia vaativa sinkkisuolojen eristäminen ja poistaminen tuotantojätevesistä pois.

Keksinnön mukaiset diatsoniumsuolat ovat erittäin valonherkkiä ja hajoavat fotolyyttisesti kuten tunnetut diatsonium-suolat. Ne liukenevat veteen ja orgaanisiin liuotti-

miin yhtä hyvin ja sopivat sentähden sekä vesipitoisia että myös orgaanisia tai vesipitoisia/orgaanisia herkistämisvalmisteita varten. Niiden pysyvyys on parempi kuin tunnettujen diatsoniumkloridien, -vetysulfaattien, -tetrafluoriboraattien ja diatsoniumkloridi-kaksoissuolojen sinkkikoliridn, kadmiumkloridin ja tinatetrakloridin kanssa pysyvyys ja saavuttaa tunnettujan diatsonium-heksafluorifosfaattien pysyvyyden. Näiden kytkemisnopeus on osittain suurempi kuin tunnettujen diatsoniumsuolojen ja diatsoniumkloridi-kaksoissuolojen kytkemisnopeus ja huomattavasti suurempi kuin tetrafluoriboraatin ja heksafluorifosfaatin kytkemisnopeus.

Keksinnön mukaisilla kaksikomponentti-diatso-kopioaineksilla on huolimatta suuresta kehittymisalttiudestaan myös varsin hyvä varastointi-ikä, erityisesti kostean lämpöisissä ilmastollisissa olosuhteissa. Ne kehittyvät voimakkaiksi hohtaviksi värisävyiksi ja niissä ei esiinny fotolyysin aiheuttamaa ei-toivottua valotetun ja kehitetyn diatso-valokopioaines-taustan värjäytymistä. Keksinnön mukaiset diatsoniumsulfonaatit tai niillä valmistetut kaksikomponentti-diatso-valkopioainekset erottuvat ominaisuuksien: liukoisuuden, pitkäisyyden, kehittymisalttiuden ja diatso-kopioaines-taustan summassa - edullisesti saman kationin kaupallisista diatsoniumsuoloista ja niillä valmistetuista kaksikomponentti-diatso-valokopioaineksista.

Herkistämisvalmisteet, joita käytetään kaksikomponentti,diatso-valokopioaineksen valmistukseen, ovat helpot valmistaa. Ne sisältävät diatsoniumsulfonaattien, liitäntäkomponentin ja happamien stabiloimisaineiden ohella vielä muita diatso-päällystysvalmisteissa tavallisia lisäaineita.

Liitäntäkomponetteina voidaan käyttää esimerkiksi: dihydroksinaftaliineja dihydroksinaftaliinimono- ja -disulfonihappoja sekä niiden amideja ja substituoituja amideja, α- ja β-hydroksinaftoehappoamideja ja vastaavasti substituoituja amideja, resorsiinia ja sen halogeeni- ja alkyyli-

tai alkoksyyli-johdannaisia, resorsyylihappoja, mahdollisesti halogeenilla substituoituina, resorsyylihappoamideja ja substituoituja amideja, yhdisteitä, joissa on aktiivisia metyleeni-ryhmiä, kuten asetoasetyyli- ja syaaniasetyyli-johdannaisia, mono- ja polyhydroksi-difenyylejä, polyhydroksi-difenyylisulfideja, aminofenoli-johdannaisia, pyratsoloni-johdannaisia jne.

Lisäyksenä diatso-päällystysmassoihin voidaan käyttää tunnettuja yhdisteitä, kuten esimerkiksi happostabiloimisaineita,kuten sitruunahappoa, viinihappoa, boorihappoa, sulfosalisyylihappoa, p-tolueenisulfohappoa, jne, tai niiden seoksia. yhdisteitä kontrastin lisäämiseksi, kuten sinkkikloridia, aluminiumsulfaattia tai nikkelisulfaattia, hapettumisenestoaineita, kuten tiovirtsa-ainetta tai tiovirtsa-ainejohdannaisia sekä väriaineita pienessä väkevyydessä, kuten metyyliviolettia, alitsarinirsolia jne., loppuun valotetun taustan stabiloimiseksi ja parantamiseksi, kehittämistä nopeuttavia aineita, kuten glyseriiniä, glyseriinimono-, di- ja triasetaattia, virtsa-ainetta ja alkyylisubstituoitua virtsa-ainetta jne., hienojakoista tai kolloidista piidioksidia tai aluminiumoksidia ja/tai orgaanisten kalvon muodostavien sideaineiden vesipitoisia dispersioita tai kolloidisia liuoksia, kuten polyvinyylialkoholia, hydroksietyyliselluloosaa, metyyliselluloosaa jne. tai polyvinyyliasetaatin, polyvinyylikloridin, polyvinyylikloridiasetaatin, polyvinylideenikloridin, polyakryylinitriilin tai polymetyylimetyyliakrylaatin lateksimaisia dispersioita.

Käytettäessä muovikalvoja diatso-kopioalustana on edullista levittää diatso-päällystysmassa orgaanisesta väliaineesta, joka sisältää liuenneena kalvon muodostavaa sideainetta, kalvopinnoille. Sopivia kalvon muodostavia sideaineita ovat selluloosaeetterit, kuten etyyliselluloosa, selluloosaesterit, kuten selluloosa-asetaatti, -asetopropionaatti, -butyraatti, -asetobutyraatti, vinyylipolymeraatit, kuten polyvinyyliasetaatti, polyvinyylikodidi, polyvinyli-

deenikloridi, vinyyliasetaatti-sekapolymeraatit, alkyyliakrylaattien ja akryylihapon poly-(metyylimetakrylaatti)-sekapolymeraatit tai polyfenyleenioksidit tai etyleeniglykoli/isoftaalihappo/tereftaalihappo-terpolymeraatit.

Alustoiksi kaksikomponentti-diatsotypia-kerrosta varten sopivat kaikki tavalliset läpikuultamattomat ja läpikuultavat ainekset, esim. päällystetyt tai päällystämättömät läpikuultamattomat tai läpikuultavat paperit, selluloosaesterit, kuten selluloosa-2 1/2-asetaatti ja selluloosatriasetaatti, polyesterit, kuten polyeteeniterefta-laatti, vinyylipolymeerit, kuten polyvinyyliasetaatti tai polystyreeni sekä alkeeniprolymeerit, kuten polyeteeni tai polypropeeni. Edullisesti käytetään alustana polyeteeni-tereftalaatti-kalvoa.

Keksinnön mukaisen kaksikomponentti-diatso-valokopioaineksen työstäminen tapahtuu, kuten tavallista, kuvan mukaisesti valottamalla läpikuultavan alkuperäiskuvan alla runsaasti ultraviolettia ja lyhytaaltoista näkyvää säteilyä antavalla valolähteellä, esimerkiksi elohopea-suurpainelampulla tai fluoresenssi-loisteputkella ja työstämällä sen jälkeen kostealla tai kuivalla ammoniakkikaasulla normaalissa tai korotetussa lämpötilassa.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä lähemmin.

Esimerkki 1

Päällystysliuos, jolla on seuraavassa annettu koostumua, jaetaan kuuteen annokseen, kukin 100 g (lakkanäytteet 1-6).

selluloosa-asetopropionaatti	41,5 g
asetoni	403,0 g
metanoli	104,0 g
metyyliglykoli	24,0 g
n-butanoli	24,0 g
5-sulfosalisyylihappo	0,27 g
2,3-dihydroksinaftaliini-6-sulfonihappo-N(4'-kloorifenyyli)-amidi	3,24 g

Jokainen näistä kuudesta lakkanäytteestä herkiste-

tään $1,88 \times 10^{-3}$ moolilla seuraavia diatsonium-suoloja:

1. 0,95 g 4-N-morfoliini-2,5-dibutoksi-bentseenidiatsonium-p-tolueenisulfonaattia, molekyylipaino, (MG) 505
2. 0,92 g 4-N-morfoliini-2,5-dibutoksi-bentseenidiatsoniumbentseenisulfonaattia, (MG: 491)
3. 0,79 g 4-N-morfoliini-2,5-dibutoksi-bentseenidiatsoniumtetrafluoriboraattia, (MG: 421)
4. 0,82 g 4-N-morfoliini-2,5-dibutoksi-bentseenidiatsoniumkloridia ($ZnCl_2$-kaksoisuola), (MG: 438)
5. 0,81 g 4-N-morfoliini-2,5pdibutoksi-bentseenidiatsoniumvetysulfaattia (MG: 431)
6. 0,90 g 4-N-morfoliini-2,5-dibutoksi-bentseenidiatsonium-heksafluorifosfaattia (MG" 479)

Jokainen lakkanäyte levitetään 10 cm leveän vetovalulaitteen, jonka rakoleveys on 0,16 mm, avulla tavallisella tartuntakerroksella varustetulle lasinkirkkaalle polyeteenitereftalaatti-kalvolle, jonka paksuus on 125 µm, kuivataan kiertoilmakaapissa 1 minuutti 90°C:ssa ja numeroidaan näin saadut diatsokalvonäytteet lakkanäytteitä vastaavasti 1:stä 6:een. Jokaisen kalvonnäytteen kerrospaino on 6,8 g/m^2.

Vanhenemiskestävyyden vertailevaa testaamista varten valotetaan jokaisesta kalvonäytteestä leikattua osaa hilamallin alla niin, että läpikuultavat osa-alueet ovat täydellisesti valottuneet. Senjälkeen kehitetään kostealla ammoniakkikaasulla, jolloin loppuunvalotettuilla kalvoalueilla saavutetaan minimitiheys (D_{min}) ja valottamattomilla kalvoalueilla maksimaalisesti saavutettavissa oleva täyssävytiheys (D_{max}). Erotus $D_{max} - D_{min}$ antaa työstetyn kalvonäytteen kuvakontrastin.

Jokaisesta kalvonäytteestä leikattua toista osaa

varastoitiin 7 päivää olosuhteissa 50°C ja 60 %:n suhteellinen kosteus (kalvonäytteet 1a - 6a).
Tämän varastointiajan jälkeen kalvonäytteet valotettiin ja kehitettiin kuten edellä vertailunäytteille 1-6 selostettiin. Tällöin saadut täys- ja taustatiheydet mitattiin ja määritettiin varastoitujen kalvonäytteiden kontrastihäviö vastaaviin vertailunäytteisiin nähden.

Optisten tiheyksien mittaaminen suoritettiin Macbeth-Quantalog-densitometrillä TD 205 ja Kodak Wratten-suodattimella no. 106. Tulokset on koottu taulukkoon 1.

Taulukko I

Kalvonäyte	Optinen tiheys D_{max}	D_{min}	Kontrasti $D_{max} - D_{min}$		Tausta
1	1,70	0,04	1,66		väritön
1a	1,22	0,11	1,11	(67 %)	miltei väritön
2	1,75	0,04	1,71		väritön
2a	1,23	0,10	1,13	(66 %)	miltei väritön
3	1,52	0,04	1,48		väritön
3a	0,98	0,34	0,64	(43 %)	sininen
4	1,69	0,04	1,65		väritön
4a	1,03	0,22	0,81	(49 %)	heikosti sininen
5	1,77	0,04	1,73		väritön
5a	1,08	0,30	0,78	(45 %)	sininen
6	1,78	0,04	1,74		väritön
6a	1,20	0,07	1,13	(63 %)	väritön

Valottamisen ja kehittämisen jälkeen saatiin hilamallin positiivi-kalvokopio, jossa oli sinisiä viivoja värittömällä läpikuultavalla kalvotaustalla.
Pakotetun varastoinnin jälkeen 50°C:ssa ja 60 %:n suhteellisessa kosteudessa voidaan kalvonäytteillä 1a, 2a ja 6a todeta pienin, kalvonäytteillä 4a ja 5a selvästi suurempi ja kalvonäytteellä 3a suurin kontrastihäviö.

Suhteellisen kehittymisnopeuden määrittämiseksi val-

mistettiin päällystysliuoksilla 1-6 vielä kaksi muuta kalvonäytettä kustakin. Toista kalvonäytettä kehitettiin kaupallisessa jäljennöslaitteessa kolme kertaa läpimenonopeudella 0,5 m/min maksimaalisesti saavutettavissa olevaan täyssävytiheyteen (D_{max}). Toista kalvonäytettä, jolla oli sama päällystys, kehitettiin yksi kerta läpimenonopeudella 4 m/min ja mitattiin tällöin saavutettu optinen tiheys (D_K).

Optisen tiheyden (D_K/ läpimenonopeudella 4 m/min vertailu maksimaallisesti saavutettavissa olevan täyssävytiheyden (D_{max}) kanssa on mitta kalvonäytteen kehittymisalttiudelle.

Taulukko II

Kalvonäyte	D_{max}	D_K	D_R
1	1,74	1,74	100 %
2	1,75	1,75	100 %
3	1,53	1,37	90 %
4	1,72	1,72	100 %
5	1,74	1,74	100 %
6	1,86	1,55	83 %

Arvot suhteellisille optisille tiheyksille (D_R) osoittavat, että kalvonäytteillä 1, 2, 4 ja 5 on suurin, kalvonäytteellä 3 pienempi ja kalvonäytteellä 6 pienin kehittymisalttius.

Keksinnön mukaisten diatsoniumtolueenisulfonaattien ja diatsoniumsulfonaattien, jotka voidaan saada joillakin US-patenteissa 3 219 447, 3 849 392 ja 3 552 048 ja DE-OS 32 02 208:ssa mainituilla aromaattisilla sulfonihapoilla, vesiliukoisuus määritettiin liukoisuuskokeilla, Tutkitut diatsoniumsuolat poikkesivat toisistaan ainoastaan diatsoniumsuola-anionissa.

Seuraavilla aromaattisilla sulfonihapoilla valmistettiin 4-N-morfoliini-2,5-dibutoksi-bentseenidiatsonium-

sulfonaatteja (taulukko 3). 4-N-morfoliini-2,5-dibutoksi-bentseenidiatsonium-suldonaattien liukoisuus määritettiin 23°-C:teiseen veteen.

Taulukko III

Diatsoniumsulfonaatti-anionin happo		Liukoisuus (%)
1.	bentseeni-sulfonihappo	3,3
2.	p-tolueeni-sulfonihappo	2,7
3.	4-klooribentseeni-sulfonihappo	0,3
4.	alitsariini-3-sulfonihappo	0,2
5.	1-kloorinaftaliini-4-dulfonihappo	0,2
6.	2-nitro-1-metyylibentseeni-4-sulfonihappo	0,3
7.	difenyyliamiini-4-sulfonihappo	0,2
8.	antraseeni-1-sulfonihappo	0,2
9.	iso-ftaalihappo-5-sulfonihappo	0,35

Keksinnön mukaisten diatsonium-sulfonaattien ja 1 ja 2 vesiliukoisuus on n. 10-20 kertaa parempi kuin diatsoniumsulfonaattien 3-9 vesiliukoisuus. Orgaanisiin liuottimiin ovat diatsoniumsulfonaatit 1-8 hyvin, diatsoniumsulfonaatti 9 selvästi huonommin liukoinen.

Jos verrataan tulosten summaa

a) diatsoniumsulojen liukoisuudesta veteen ja orgaanisiin liuottimiin ja

b) näillä diatsoniumsuoloilla valmistettujen kaksikomponentti-diatso-valokopioainesten vanhenemiskestävyydestä ja kehittymisalttiudesta, silloin on keksinnön mukaisten diatsoniumbentseeni- ja tolueenisulfonaattien etu verrattuna kaupallisesti saataviin diatsonium-vetysulfaatteihin, -tetrafluoriboraatteihin -heksafluorifosfaatteihin ja -sinkkikloridi-kaksoissuoloihin ja US-patenttien 3 219 447, 3 849 392, 3 522 048 ja DE-OS 32 02 208:n mukaisesti valmistettuihin diatsoniumsulfonaatteihin selvästi havaittavissa.

Keksinnön mukaisia diatsoniumbentseeni-sulfonaatteja ja -tolueenisulfonaatteja voidaan käyttää sekä vesipitoisten

että myös orgaanisten herkistämisvalmisteiden valmistukseen ja ne antavat erittäin valonherkkiä kaksikomponentti-diatso-valokopioaineksia, jotka hyvästä varastointi-iästä huolimatta ovat hyvin nopeasti kehitettävissä.

Esimerkki 2

Tavallisella tartuntakerroksella varustettu polyeteenitereftalaatti-kalvo, jonka paksuus on 125 µm, päällystetään kanninpinnalla liuoksella, jolla on seuraava koostumus:

asetoni	67,5 g
metanoli	17,5 g
metyyliglykoli	4,0 g
n-butanoli	4,0 g
selluloos-asetopropionaatti	7,0 g
5-sulfosalisyylihappo	0,43 g
N,N'-dimetyyli-virtsa-aine	0,12 g
glyseriinitriasetaatti	0,24 g
2-metyyliresorsiini	0,26 g
2,3-dihydroksinaftaliini-6-sulfonihappo N,(4'-kloorifenyyli)-amidi	0,16 g
6-metoksi-2-hydroksi-3-naftoehappo-N(3'-morfoliinipropyyli)-amidi	0,37 g
2,2',4,4'-tetrahydroksi-difenyylisulfidi	0,05 g
4-N-morfoliini-2,5-dibutoksi-bentseenidinium-p-tolueenisulfonaatti	1,25 g
4-N-dietyyliamino-bentseenidiatsoniumkloridi ($ZnCl_2$-kaksoissuola)	0,14 g

Kuiva-ainepitoisuus on 9,7 paino-%. Päällystäminen tapahtuu 10 cm:n levyisellä vetovalulaitteella, jonka rakoleveys oli 0,16 mm, ja kuivaaminen kiertoilmakaapissa 90°C:ssa. Kerrospaino: 7,1 g/m^2. Leikattu osanen tällä tavalla valmistetusta kalvomallista valotetaan, kuten esimerkissä 1 selostettiin, hilamallin alla, kehitetään senjälkeen ja määritetään näkyvä kontrasti (malli).

Työstämättömän kalvomallin toista leikattua osasta varastoitiin 7 päivää 50°C:ssa ja 60 %:n suhteellisessa kosteudessa ja valotettiin senjälkeen samoin hilamallin alla, kehitettiin ja määritettiin kontrasti.

Varstoidun kalvomallin kontrastihäviö on vertailukalvomalliin verrattuna vain hyvin vähäinen ja käytännössä tuskin havaittavissa.

Jos esitetyssä herkistysliuoksessa 4-N-morfoliini-2,5-dibutoksi-bentseenidiatsonium-p-tolueenisulfonaatti korvataan moolisesti 1,04 g:lla 4-N-morfoliini-2,5-dibutoksi-bentseenidiatsonium-tetrafluoriboraattia, silloin saadaan diatsokalvomalli, jolla 7 päivän varastoinnin jälkeen 50°C:ssa ja 60 %:n suhteellisessa kosteudessa on vastaavaan malliin nähden selvä kontrastin taantuminen (esikytkeminen).

Jos verrataan kummankin näytteen kehittymisnopeuksia, niin havaitaan, että näyte, jossa on 4-N-morfoliini-2,5-dibutoksi-bentseenidiatsonium-p-tolueenisulfonaattia, kehittyy nopeammin kuin vertailunäyte, jossa on 4-N-morfoliini-2,5-dibutoksi-bentseenidiatsoniumfluoriboraattia.

Hyvän varastointi-iän perusteella samanaikaisesti suuren kehittymisalttiuden kanssa poikkeaa näyte, jossa on keksinnön mukaista diatsonium-p-tolueenisulfonaattia, edullisesti näytteestä, jossa on kaupallista diatsoniumtetrafluoriboraattia.

Esimerkki 3

Diatsotypiassa tavallinen raakapaperi, joka on yksipuolisesti sivelty piihapolla ja polyvinyyliasetaatilla, päällystetään esipäällystetyllä pinnalla vesipitoisella liuoksella, jolla on seuraava koostumus.

vesi	100 ml
sitruunahappo	4,0 g
tiovirtsa-aine	4,0 g
saponiini	0,02 g
2-hydroksi-3-naftoehappo-N(3'-morfoliinipropyyli)-amidi (HCl-suola)	1,0 g

4-N-morfoliini-2,5-dibutoksi-bentseenidiatsonium-p-tolueenisulfonaatti 1,31 g

Kuivaamisen jälkeen herkistettyä paperia valotettiin läpikuultavan alkuperäiskuvan alla ja kehitettiin sitten ammoniakilla. Saatiin hyvin kontrastipitoinen alkuperäisen kopio, jossa oli voimakkaita tummansinisiä viivoja valkoisella taustalla. Sama tulos saavutettiin, kun 4-N-morfoliini-2,5-dibtuoksi-bentseenidiatsonium-p-tolueenisulfonaatti korvattiin moolisesti 1,28 g:lla 4-N-morfoliini-2,5-dibutoksi-bentseenidiatsonium-bentseenisulfonaattia.

Jos 4-N-morfoliini-2,5-dibutoksi-bentseenidiatsonium-p-tolueenisulfonaatin asemesta käytetään ekvimolaaria painomäärää kaupallista 4-N-morfoliini-2,5-dibutoksi-bentseenidiatsonium-terafluoriboraattai, saadaan alkuperäisen kopio, jossa on selvästi vähäisempi kontrasti ja vaaleansinisiä viivoja valkoisella taustalla.

Patenttivaatimukset

1. Kaksikomponentti-diatso-valokopioaines, joka käsittää alustan ja valoherkän kerroksen, joka koostuu vähintäin yhdestä diatsonium-yhdisteestä, joka on johdettu p-fenyleenidiamiinista ja jossa 4-asemassa on emäksinen, heterosyklinen tähde ja 2- ja 5-asemassa eetteriryhmiä, liitäntäkomponentista ja happamesta stabiloimisaineesta, t u n n e t t u siitä, että diatsonium-yhdiste on läsnä bentseeni- tai tolueenisulfonaattina.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen diatso-valokopioaines, t u n n e t t u siitä, että tolueenisulfonaatti on läsnä p-tolueenisulfonaattina.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen diatso-valokopioaines, t u n n e t t u siitä, että diatsonium-yhdiste on 4-N-morfoliini-2,5-di(n)butoksi-bentseenidiatsonium-p-tolueenisulfonaatti.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen diatso-valokopioaines, t u n n e t t u siitä, että diatsonium-yhdiste on 4-N-morfoliini-2,5-di(n)butoksi-bentseenidiatsonium-bentseenisulfonaatti.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen diatso-valokopioaines, t u n n e t t u siitä, että diatsonium-yhdisteenä on läsnä diatsoniumsuolojen seos, joista ainakin yksi yhdiste on läsnä bentseenisulfonaattina tai tolueenisulfonaattina.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen diatso-valokopioaines, t u n n e t t u siitä, että bentseeni- tai tolueenisulfonaattia on läsnä vähintäin 75 paino-%, laskettuna läsnäolevista diatsonium-yhdisteistä.

7. Patenttivaatimusten 1-6 mukainen diatso-valokopioaines, t u n n e t t u siitä, että alusta on läpikuultava muovikalvo.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen diatso-valokopioaines, t u n n e t t u siitä, että alusta on polyeteenitereftalaattikalvo.

Patentkrav

1. Tvåkomponent-diazo-ljuskopiematerial som omfattar ett underlag och ett ljuskänsligt skikt av minst en diazonium-förening, som härletts från p-fenylendiamin och som i 4-positionen har en basisk, heterocyklisk rest och i 2- och 5-positionen etergrupper, en kopplingskomponent och en sur stabilisator, k ä n n e t e c k n a t därav, att diazoniumföreningen är närvarande som bensen- eller toluensulfonat.

2. Diazo-ljuskopiematerial enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att toluensulfonatet är närvarande som p-toluensulfonat.

3. Diazo-ljuskopiematerial enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att diazoniumföreningen är 4-N-morfolin-2,4-di(n)butoxi-bensendiazonium-p-toluensulfonat.

4. Diazo-ljuskopiematerial enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att diazoniumföreningen är 4-N-morfolin-2,5-di(n)butoxi-bensendiazonium-bensensulfonat.

5. Diazo-ljuskopiematerial enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att som diazoniumförening är närvarande en blandning av diazoniumsalter, av vilka minst en förening är närvarande som bensensulfonat eller toluensulfonat.

6. Diazo-ljuskopiematerial enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att bensen- eller toluensulfonatet är närvarande i en mängd av minst 75 vikt-%, beräknat på närvarande diazoniumföreningar.

7. Diazo-ljuskopiematerial enligt patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t därav, att underlaget är en transparent plastfolie.

8. Diazo-ljuskopiematerial enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att underlaget är en folie av polyetentereftalat.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Saksan demokraattinen tasavalta-Demokratiska republiken Tyskland(DD) 156 740. USA(US) 3 153 592, 2 809 189, 3 219 447.