



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 256 769 A1

4(51) G 03 C 1/58

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C / 270 871 8

(22) 17.12.84

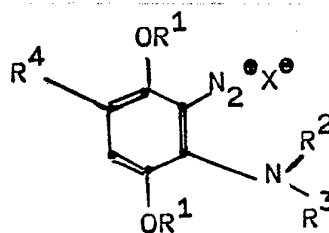
(44) 18.05.88

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

(72) Watzke, Roland, Dipl.-Chem.; Mustroph, Heinz, Dipl.-Chem., DD

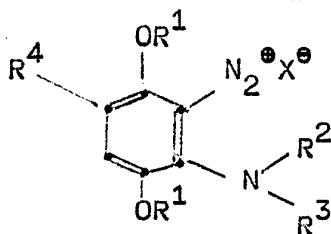
(54) Zweikomponentendiazotypiematerial

(57) Die Aufgabe, ein Diazotypiematerial mit Diazoniumverbindungen zu schaffen, die über 500 nm absorbieren, thermisch stabil sind, bei der Photolyse farblos zerfallen, nicht korkupplern, mit bekannten Kupplern Farbstoffe ergeben, deren Absorptionsmaxima identisch mit dem Empfindlichkeitsmaximum der Diazoniumverbindungen sind und deren langwellige Absorptionsbande schmal ist, wird gelöst, indem das Zweikomponentendiazotypiematerial, bestehend aus Unterlage, Diazoniumsalz, Kuppler, Bindemittel als lichtempfindliche und kupplungsfähige Komponente mindestens ein Diazoniumsalz der allgemeinen Formel, in der R¹ Alkyl, R², R³ Alkyl, Aralkyl, Hydroxyalkyl, Chloralkyl, gemeinsam die für Vervollständigung eines 5- oder 6gliedrigen gesättigten heterocyclischen Ringes notwendigen Alkylengruppen; R⁴ Chlor, Brom; bedeuten, enthält. Formel



Erfindungsanspruch:

1. Zweikomponentendiazotypiematerial, bestehend aus Unterlage, Diazoniumsalzen, Kuppler, Bindemittel und gegebenenfalls weiteren Zusätzen, **gekennzeichnet dadurch**, daß es als lichtempfindliches und kupplungsfähiges Diazoniumsalz mindestens eine Benzendiazoniumverbindung der allgemeinen Formel



in der

R^1 Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

R^2, R^3 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 Alkylengruppen, der ein weiteres Heteroatom wie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten kann;

R^4 Chlor, Brom

$X^\ominus$ das Anion der Diazoniumverbindung

bedeuten, enthält.

2. Zweikomponentendiazotypiematerial nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß es weitere beliebige kupplungsfähige und lichtempfindliche Diazoniumsalze 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 λ 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 in 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.

Im DD-Patent 247980 werden nun 2-Dialkylamino-3-alkoxy-6-alkoxybenzendiazoniumverbindungen beschrieben, die, je nach Substituenten, im Bereich von 500–530 nm absorbieren und selektiv grünlichtempfindlich sind. Verwendet man nun diese Diazoniumverbindungen zusammen mit langwellig absorbierenden blaulichtempfindlichen Diazoniumverbindungen (z. B. 3-Methoxy-4-pyrrolidinobenzendiazoniumtetrafluoroborat; $\lambda_{\max} = 412 \text{ nm}$) in Mehrfarbmaterien, kommt es, durch eine zu starke Überlagerung der Empfindlichkeitsbereiche zu Farbverfälschungen. Damit ist man bei der Auswahl blaulichtempfindlicher Diazoniumsalze für Mehrfarbmaterien stark eingeengt.

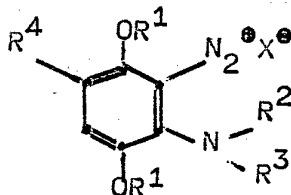
Ziel der Erfindung

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, mit bekannten Kupplern Farbstoffe ergeben, deren Absorptionsmaxima identisch mit dem Empfindlichkeitsmaximum der Diazoniumverbindungen sind und deren langwellige Absorptionsbande schmal ist.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Zweikomponentendiazotypiematerial, bestehend aus Unterlage, Diazoniumsalz, Kuppler, Bindemittel und gegebenenfalls weiteren Zusätzen als lichtempfindliche und kupplungsfähige Komponente mindestens eine Benzendiazoniumverbindung 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 zur Vervollständigung eines 5- oder 6gliedrigen gesättigten heterocyclischen Ringes notwendigen Alkylengruppen, der ein weiteres Heteroatom wie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten kann;

R⁴ Chlor, Brom;

X⁻ das Anion der Diazoniumverbindung bedeuten, enthält.

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

Aus dem im J. prakt. Chem. **323**, 705 (1981) angegebenen Absorptionsmaxima für substituierte p-Dialkylaminobenzendiazoniumionen ist bekannt, daß Substitution eines Chloratoms in m-Stellung zur Diazoniumgruppe das Absorptionsmaximum um 17 bis 20 nm bathochrom verschiebt. Überraschend wurde nun gefunden, daß Substitution eines Chlor- oder Bromatoms in 5-Stellung von 2-Dialkylamino-3-alkoxy-6-alkoxybenzendiazoniumionen hier das Absorptionsmaximum nicht beeinflußt, aber eine Verschmälerung der Absorptionsbande bewirkt. In der folgenden Tabelle sind die Halbwertbreiten $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ 5-halogensubstituierter und der entsprechend unsubstituierten 2-Dialkylamino-3-alkoxy-6-alkoxybenzendiazoniumsalze in Methanol verglichen.

R¹	R²	R³	R⁴	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ (cm⁻¹)
CH₃	-(CH₂)₄-		H	4900
CH₃	-(CH₂)₄-		Cl	4300
CH₃	CH₃	CH₃	H	4800
CH₃	CH₃	CH₃	Br	4300
CH₃	-(CH₂)₅-		H	4900
CH₃	-(CH₂)₅-		Br	4400
C₂H₅	-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂		H	5600
C₂H₅	-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂		Cl	4800
C₂H₅	-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂		Br	4700
C₂H₅	-(CH₂)₅-		H	5400
C₂H₅	-(CH₂)₅-		Cl	4600
n-C₄H₉	-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-		H	5500
n-C₄H₉	-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-		Cl	4900

Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Diazoniumsalze sind gegenüber Licht über 500 nm lichtempfindlich, zerfallen bei der Photolyse farblos, kuppeln nicht vor und ergeben mit Derivaten des 2-Naphthols brillante Purpurfarbstoffe, so daß man ein Diazotypiematerial mit verbesserten Gebrauchseigenschaften erhält. Die erfindungsgemäßen Diazoniumsalze können auch mit anderen bekannten Diazoniumsalzen in die Schicht eingebracht werden, wodurch man Einschicht-Mehrfarbenmaterialien erhalten kann.

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-Naphthols 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

Beispiel 1

Zunächst wird eine 10%ige Celluloseacetatlösung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (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:

0,6 g p-Toluensulfonsäure

0,6 g 2-Hydroxy-2-methyl-3-naphthanilid

0,75 g 2-Pyrrolidino-3-methoxy-5-chlor-6-methoxybenzendiazoniumtetrafluoroborat

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

Nach dem Aufbelichten einer roten Vorlage mit Licht einer Xenonlampe und Entwickeln in Ammoniakatmosphäre erhält man ein rotes Bild mit $\lambda_{\text{max}} = 526 \text{ nm}$ des Bildfarbstoffes.

Beispiel 2

Die Polymerlösung von Beispiel 1 wird mit folgenden Substanzen versetzt und das Trägermaterial des Beispiels 1 beschichtet:

0,6 g p-Toluensulfonsäure

0,6 g 2-Hydroxy-6-methoxy-2'-methyl-3-naphthanilid

0,75 g 2-Piperidino-3-ethoxy-5-chlor-6-ethoxybenzendiazoniumtetrafluoroborat

Die Beschichtungsmasse ergibt ein grünlichtempfindliches Diazotypiematerial. Nach dem Aufbelichten einer purpurnen Vorlage mit Licht einer Xenonlampe und Entwickeln in Ammoniakatmosphäre erhält man ein purpurnes Bild mit $\lambda_{\text{max}} = 541 \text{ nm}$ des Bildfarbstoffes.

Beispiel 3

Die Polymerlösung von Beispiel 1 wird mit folgenden Substanzen versetzt und das Trägermaterial des Beispiels 1 beschichtet.

0,7 g Sulfosalicylsäure

0,4 g 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-5-on

0,7 g 2-Dimethylamino-3-methoxy-5-brom-6-methoxybenzendiazoniumtetrachlorozinkat

Die Beschichtungsmasse ergibt ein grünlichtempfindliches Diazotypiematerial. Nach dem Aufbelichten einer purpurnen Vorlage mit Licht einer Xenonlampe und Entwickeln in Ammoniakatmosphäre erhält man ein gelbes Bild mit $\lambda_{\text{max}} = 412 \text{ nm}$ des Bildfarbstoffes.

Beispiel 4

Die Polymerlösung von Beispiel 1 wird mit folgenden Substanzen versetzt und auf ein mit einer Schutzschicht versehenes Papier gebracht.

0,8 g p-Toluensulfonsäure

1,0 g 2-Hydroxy-6-methoxy-2'-methyl-3-naphthanilid

0,35 g 3-Methoxy-4-dimethylaminobenzendiazoniumtetrafluoroborat

0,55 g 2-Morpholino-3-ethoxy-5-chlor-6-ethoxybenzendiazoniumtetrafluoroborat

Die Beschichtungsmasse ergibt ein blau- und grünlichtempfindliches Diazotypiematerial. Nach dem Aufbelichten einer purpurnen Vorlage mit Licht einer Xenonlampe und Entwickeln in Ammoniakatmosphäre erhält man ein purpurnes Bild und bei Aufbelichten einer gelben Vorlage ein blaues Bild. Wird eine Vorlage aufbelichtet, die gelbe und purpurne Bildteile hat, erhält man nach der Entwicklung an den Stellen mit gelben Bildteilen blaue und an den Stellen mit purpurnen Bildteilen purpurne Wiedergaben.

Beispiel 5

Die Polymerlösung von Beispiel 1 wird mit folgenden Substanzen versetzt und das Trägermaterial des Beispiels 1 beschichtet.

0,8 g Sulfosalicylsäure

1,0 g 2-Hydroxy-6-methoxy-2'-methyl-3-naphthanilid

0,4 g 3-methoxy-4-pyrrolidinobenzendiazoniumtetrafluoroborat

0,6 g 2-Piperazino-3-butoxy-5-chlor-6-butoxybenzendiazoniumtetrafluoroborat.

Die Beschichtungsmasse ergibt ein blau- und grünlichtempfindliches Diazotypiematerial. Nach dem Aufbelichten einer purpurnen Vorlage mit Licht einer Xenonlampe und Entwickeln in Ammoniakatmosphäre erhält man ein purpurnes Bild und bei Aufbelichten einer gelben Vorlage ein blaues Bild. Wird eine Vorlage aufbelichtet, die gelbe und purpurne Bildteile hat, erhält man nach der Entwicklung an den Stellen mit gelben Bildteilen blaue und an den Stellen mit purpurnen Bildteilen purpurne Wiedergaben.