



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication :

0 074 950
B1

⑫

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :
26.03.86

⑤① Int. Cl.⁴ : **G 03 C 1/52**

②① Numéro de dépôt : **81903099.0**

②② Date de dépôt : **19.11.81**

⑧⑥ Numéro de dépôt international :
PCT/FR 81/00151

⑧⑦ Numéro de publication internationale :
WO/8201944 (10.06.82 Gazette 82/15)

⑤④ **MATERIAUX DIAZOTYPES THERMODEVELOPPABLES CONTENANT UN PRECURSEUR D'ACTIVATEUR LIBERANT LORS DU CHAUFFAGE UNE BASE FORTE.**

③⑩ Priorité : **02.12.80 FR 8025958**

④③ Date de publication de la demande :
30.03.83 Bulletin 83/13

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :
26.03.86 Bulletin 86/13

⑧④ Etats contractants désignés :
AT CH DE FR GB LI LU NL SE

⑤⑥ Documents cités :
FR-A- 1 452 286
FR-A- 1 499 319
FR-A- 2 056 231
FR-A- 2 375 620
US-A- 3 367 776
US-A- 3 453 112
US-A- 3 625 693

Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

⑦③ Titulaire : **RHONE-POULENC SYSTEMES**
39, Boulevard des Bouvets
F-92000 Nanterre (FR)

⑦② Inventeur : **CEINTREY, Claude**
Les Hauts de Falaise 27, avenue des Canadiens
F-76370 Neuville-les-Dieppe (FR)
Inventeur : **CROCHEMORE, Michel**
3, rue des Lilas Domaine de Gilbertin
F-69360 Chaponost (FR)

⑦④ Mandataire : **Chichery, Guy et al**
RHONE-POULENC RECHERCHES Service Brevets
Chimie et Polymères Centre de Recherches de
Saint-Fons B.P. 62
F-69192 St-Fons Cedex (FR)

EP 0 074 950 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne à titre de produits industriels nouveaux des produits diazotypes susceptibles d'être développés par la chaleur et dont la couche sensible comporte un précurseur d'activateur de la réaction de copulation. La présente invention concerne également un procédé de reproduction diazoïque thermique caractérisé par la mise en œuvre des produits diazotypes de l'invention.

On connaît déjà des produits diazotypes susceptibles d'être développés par la chaleur et dont la couche sensible qui est en général bi-composante et qui comporte de ce fait un sel de diazonium et un copulant, contient un précurseur d'activateur de la réaction de copulation, le précurseur d'activateur étant également appelé communément générateur de base. En effet en général le précurseur d'activateur libère sous l'action de la chaleur un composé basique tel que l'ammoniac ou une base organique azotée.

Dans le brevet anglais 998.949 (KODAK priorité US 27.06.1960) sont ainsi décrits des matériaux diazotypes dont la couche sensible contient un liant colloïdal, un sel de diazonium, un copulant et au moins un sel thermolabile d'acide organique carboxylique et de base organique. Après exposition le développement est assuré par chauffage à une température comprise entre 60 °C et 130 °C et durant lequel le sel est décomposé en anhydride carbonique et en composé basique ce dernier activant la réaction de copulation. En règle générale le sel thermolabile est constitué par un trihalogénoacétate de base organique azotée tel que le trichloroacétate de pipéridinium qui libère lors du chauffage de l'anhydride carbonique, un halogénoforme (chloroforme) et une base organique azotée (pipéridine). Il se dégage donc à partir de ces précurseurs d'activateurs des composés volatils qui peuvent former des bulles indésirables dans le matériau diazotype développé ce qui est bien sûr un inconvénient. On sait également que l'halogénoforme libéré se combine avec les produits de diazotypie pour donner un fond jaune au développement, s'intensifiant durant la conservation.

Dans le brevet américain 3.625.693 de RICOH (priorité japonaise du 9.11.1966) est décrit un matériau diazotype dont la couche sensible contient un sel d'aryldiazonium portant un groupement carboxylique libre en ortho du groupement diazonium, un copulant et un générateur de base qui libère sous l'action de la chaleur une base qui déclenche et achève la réaction de copulation. Le précurseur d'activateur appelé aussi générateur de base peut être l'urée, la thiourée ou leurs dérivés, la guanidine ou ses dérivés, des amidés ou bien encore des sels d'acide trichloroacétique et de composé basique tel que l'ammoniac, une amine, une guanidine ou encore une base minérale.

Le procédé permet selon le brevet américain 3.625.693 d'obtenir des matériaux diazotypes stables au stockage grâce au choix particulier du composé diazonium. Ceci est cependant un inconvénient puisqu'il limite considérablement la possibilité de choisir le composé diazonium.

Ce brevet américain 3.625.693 souligne bien les difficultés que l'on rencontre en pratique lorsque l'on veut préparer un matériau diazotype bi-composant dont la couche sensible renferme outre le sel de diazonium et le copulant, un générateur de base. Il est en effet stipulé que ces matériaux diazotypes sont généralement peu stables au stockage ce qui entraîne simultanément une montée du fond et une atténuation des images colorées.

Dans le brevet français 2.056.231 de RICOH (demande française 70/20.228) on décrit des matériaux diazotypes permettant d'obtenir une image azoïque noire intense grâce au choix particulier du copulant (phénol porteur de groupements carboxyliques) et de mélanges définis de sel de diazonium porteur de groupements carboxyliques. Il est par ailleurs indiqué page 8 que les qualités de conservation du matériau diazotype ne sont obtenues que si la couche photosensible ne contient pas d'agent générateur d'alcali.

Dans le brevet français n° 2.360.909 (n° d'enregistrement national 77/24.157) sont décrits des précurseurs d'activateurs comprenant une partie acide et une partie basique, la partie acide étant un groupement α -sulfonyl-acétate. Ces précurseurs qui libèrent durant le chauffage de l'anhydride carbonique par suite d'une réaction de décarboxylation ainsi qu'une base organique peuvent être utilisés dans les matériaux diazotypes thermodéveloppables mais ils présentent cependant l'inconvénient de libérer de l'anhydride carbonique qui peut provoquer la formation de bulles ou de trous sur le matériau thermodéveloppé.

Enfin dans le brevet français 2.375.620 de KODAK (n° d'enregistrement national 77/38.732) sont décrits des matériaux diazotypes bi-composants contenant un précurseur d'activateur de la réaction de copulation celui-ci étant constitué par une partie basique et une partie acide, la partie acide étant un groupement carboxy-2 carboxamide. La partie basique est constituée par un groupement basique azoté protoné tel que les groupes amines et isothiouronium. Lors du chauffage les précurseurs d'activateur tels que le sel de l'acide N,N'-éthylène-bis-phthalamique et du bis-(amino-2-thiazoliny-2)-1,3 propane libèrent le composé basique correspondant, alors que disparaît le groupement carboxylique par suite d'une cyclisation thermique. On observe donc que la base organique est libérée par chauffage sans dégagement de produit volatil, ce qui est bien sûr un net avantage. Ces matériaux diazotypes ne sont pas cependant dépourvus de tout inconvénient. La vitesse de développement lors du chauffage même à température élevée est en effet lente. De plus on a observé que les matériaux exposés et vieillis se conservaient par la suite assez mal alors que l'on voyait apparaître et se développer une coloration de

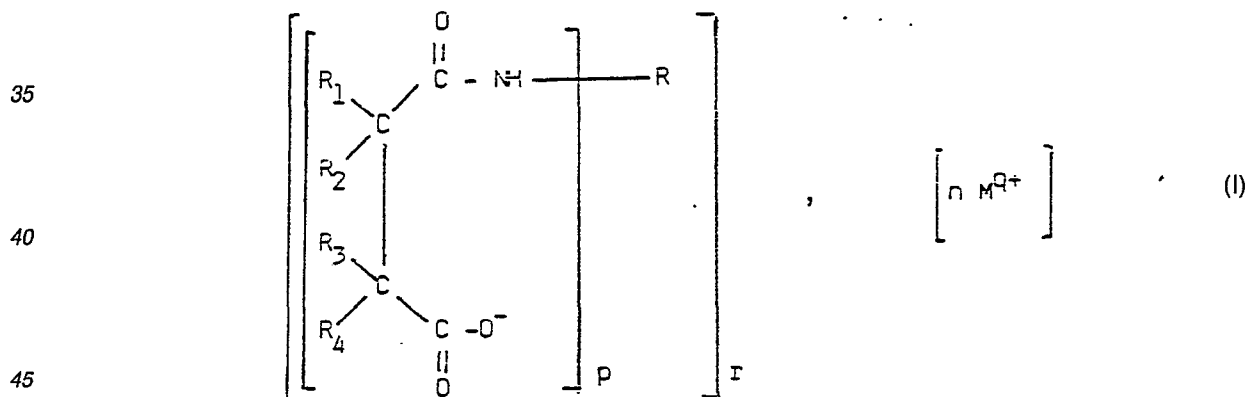
fond liée sans nul doute à la présence d'un excès de composé basique restant sur le support après le développement de l'image.

Il se posait donc le problème de mettre au point de nouveaux matériaux diazotypes thermodéveloppables possédant un ensemble de qualités aptes à leur assurer un bon développement commercial et ayant en particulier une bonne tenue au stockage, une bonne sensibilité à la source d'exposition, une vitesse de développement suffisante à température pas trop élevée sans dégagement de produits volatils et assurant en même temps un bonne intensité de la couleur de l'image, une bonne définition de l'image (pas d'apparition de trous ou de bulles) et une bonne tenue au vieillissement après exposition et développement.

La présente invention répond précisément à ce but. Il a été trouvé et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention de nouveaux matériaux diazotypes thermodéveloppables dont la couche sensible contient un générateur de base en tant que précurseur d'activateur de la réaction de copulation engendrant une trace colorée à partir d'un sel de diazonium et d'un copulant, le générateur de base comprenant une partie basique et une partie acide, la partie acide étant un groupement carboxy-2 carboxamide, les matériaux diazotypes étant caractérisés en ce que la partie basique du générateur de base est constituée par un cation alcalin ou alcalino-terreux ou par un cation tétraalkylammonium quaternaire.

On a constaté que de tels matériaux diazotypes permettaient un développement rapide. De plus on a mis en évidence que les matériaux diazotypes selon l'invention, avaient après exposition et développement une bien meilleure tenue au vieillissement que les matériaux diazotypes comprenant à titre de précurseurs d'activateur un composé comprenant une partie basique et une partie acide, la partie acide étant un groupement carboxy-2 carboxamide, la partie basique étant constituée par un groupement basique azoté protoné. Un tel résultat est inattendu puisque le précurseur d'activateur selon l'invention libère une base forte, ayant donc un pKa élevé et qui n'est pas volatile durant le traitement thermique de développement et dont la présence ne pouvait être perçue que comme préjudiciable à une bonne conservation au vieillissement. Par ailleurs l'existence de cette excellente tenue au vieillissement apparaissait imprévisible au vu de l'art antérieur et en particulier du brevet français 2.056.231.

Plus précisément l'objet de la présente invention est constitué par de nouveaux matériaux diazotypes thermodéveloppables dont la couche sensible contient en tant que précurseur d'activateur de la réaction de copulation un générateur de base à groupement carboxy-2 carboxamide représenté par la formule générale : (I)



dans laquelle les divers symboles représentent :

— R₁, R₂, R₃, R₄ : un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupement alkyle ou halogénoalkyle, alkoxy, alkoxy-carbonyl, hydroxyle, carbamoyl ou carboxamide ; les groupements R₁ et/ou R₂ pouvant constituer avec les groupements R₃ et/ou R₄ un lien valentiel et/ou un groupement divalent constituant avec les deux atomes de carbone auxquels sont attachés les groupements R₁ (ou R₂) et R₃ (ou R₄) un groupement (L) pouvant comporter éventuellement un autre groupement carboxy-2 carboxamide, le groupement (L) étant cyclique ou polycyclique ou bien encore constitué par un ensemble de plusieurs groupements cycliques reliés entre eux par le lien valentiel, un hétéroatome, un groupement méthylène ou carboxyle,

— r : un nombre entier égal à 1 ou 2

— p : un nombre entier égal à 1 ou 2 et représentant le nombre de valence du symbole R

— R : le lien valentiel ou l'un des radicaux suivants :

a) un radical monovalent constitué par un atome d'hydrogène ; un groupement —CONHR₅ ; —CSNHR₅, (R₅ étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle) ; un radical hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique saturé ou insaturé ; un radical aromatique ; ces divers radicaux étant éventuellement substitués par des groupements alkyles eux-mêmes éventuellement halogénés, par des atomes d'halogène, par des groupements carboxyliques ou nitrés ou encore par des groupements urée, thiourée ou hydroxyle.

b) un radical divalent alkylène, cycloalkylène, phénylène ou un ensemble de groupements alkylène ou phénylène reliés entre eux par un hétéroatome ou un groupement



R_5 représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle

- M : un cation de valence q, alcalin, alcalino-terreux ou un cation tétraalkylammonium quaternaire
 - n : un nombre entier égal à 1 ou 2 et telle que la charge ionique globale du générateur de base soit
- 10 nulle.

On observe ainsi que le générateur de base peut être un dérivé d'un acide phtalamique, d'un acide maléamique, ou d'un acide succinamique ou d'un acide polyhydroptalamique. De manière évidente ces divers générateurs de base qui peuvent être mélangés entre eux, pourront par ailleurs comporter tout

15 substituant n'ayant pas d'effet défavorable sur les caractéristiques sensitométriques ou les autres propriétés du matériau diazotype thermodéveloppable. Ces divers substituants pourront être portés par les groupements (L) ou (R).

Préférentiellement la présente invention est constituée par de nouveaux matériaux diazotypes thermodéveloppables dont la couche sensible contient en tant que précurseur d'activateur de la réaction

20 de copulation, un composé à groupement carboxy-2 carboxamide de formule (I) dans laquelle les divers symboles représentent :

- R_1, R_2, R_3, R_4 : un atome d'hydrogène, un atome de chlore, un groupement alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone deux des groupements R_1, R_2, R_3, R_4 étant constitués par des atomes d'hydrogène ; les groupements R_1 et/ou R_2 , pouvant constituer avec les groupements R_3 et/ou R_4 un lien

25 valentiel et/ou un groupement divalent constituant avec les deux atomes de carbone auxquels sont attachés les groupements R_1 (ou R_2) et R_3 (ou R_4) un groupement (L) pouvant comporter un autre groupement carboxy-2 carboxamide, le groupement (L) étant choisi parmi les groupements cycliques ou polycycliques suivants :

- un radical cycloaliphatique saturé ou non ayant de 4 à 6 atomes de carbone nucléaires et

30 éventuellement substitué par des groupements alkyle, des atomes d'halogène, des groupements COOH ou NO_2

- un radical phényle ou naphthalénique éventuellement substitué par des groupements alkyle, des atomes d'halogène, des groupements COOH ou NO_2

- un groupement hétérocyclique saturé, ou insaturé ou aromatique ayant 4 à 6 atomes dans le cycle

35 dont un hétéroatome

- un radical polycyclique, cycloaliphatique saturé ou insaturé, ou hétérocyclique et comportant de 4 à 11 atomes

- un ensemble de deux groupements cycloaliphatiques saturés ou insaturés et ayant de 4 à 6 atomes de carbone nucléaires, ou phényle et reliés entre eux par un lien valentiel, un atome d'oxygène,

40 un groupement NH ou un groupement carbonyle

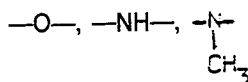
- R : le lien valentiel ou l'un des radicaux suivants :

a) un radical monovalent constitué par un atome d'hydrogène, un groupement $-CONH_2$ ou $CSNH_2$; un radical alkyle ou alkényle ayant de 1 à 4 atomes de carbone et éventuellement substitué par des

45 atomes d'halogène ; un radical phényle pouvant être substitué par des atomes d'halogène ou par des radicaux alkyles eux-mêmes éventuellement halogénés ; un radical cyclohexyle ou cyclopentyle

b) un radical divalent : alkylène ayant au plus 6 atomes de carbone, cyclohexylène, cyclopentylène, phénylène, un ensemble de 2 à 10 groupements alkylène ayant au plus 6 atomes de carbone, ou

50 phénylène et reliés entre eux par



55 — M : un cation alcalin ou alcalino-terreux ou tétraalkylammonium quaternaire, chaque groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

De façon particulièrement avantageuse la présente invention est constituée par les matériaux diazotypes thermodéveloppables dont la couche sensible contient en tant que précurseur d'activateur de la réaction de copulation un générateur de base à groupement carboxy-2 carboxamide de formule (I)

60 dans laquelle les divers symboles représentent :

- R_1, R_2, R_3, R_4 : un atome d'hydrogène, un atome de chlore, un groupement méthyle ou méthoxy, deux des groupements R_1, R_2, R_3 et R_4 étant constitués par des atomes d'hydrogène ; les groupements R_1 et/ou R_2 pouvant constituer avec les groupements R_3 et/ou R_4 un lien valentiel et/ou un

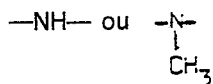
65 groupement divalent constituant avec les deux atomes de carbone auxquels sont attachés les groupements R_1 (ou R_2) et R_3 (ou R_4) un groupement (L) pouvant comporter un groupement carboxy-2

carboxamide, le groupement (L) étant choisi parmi les groupements cycliques ou polycycliques suivants :

- un radical cycloaliphatique saturé ou non ayant de 4 à 6 atomes de carbone nucléaires et éventuellement substitué par un radical méthyle, des atomes de chlore, des groupements COOH ou NO₂
 - un groupement phényle éventuellement substitué par un radical méthyle, des atomes de chlore, des groupements COOH ou NO₂
 - un groupement hétérocyclique saturé ou insaturé ayant 4 à 6 atomes dans le cycle dont un hétéroatome d'oxygène ou d'azote
 - un radical polycyclique, cycloaliphatique saturé ou insaturé ou hétérocyclique ayant de 4 à 11 atomes dont éventuellement un hétéroatome d'oxygène ou d'azote
 - un ensemble de deux groupements phényles reliés entre eux par un lien valentiel, un atome d'oxygène, un groupement NH ou un groupement carbonyle
- R : le lien valentiel ou l'un des radicaux suivants :

a) un radical monovalent constitué, par un atome d'hydrogène, un groupement CONH₂, un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; un radical phényle éventuellement substitué par des atomes d'halogène ou par des radicaux méthyles eux-mêmes éventuellement halogénés ; un radical cyclohexyle ou cyclopentyle

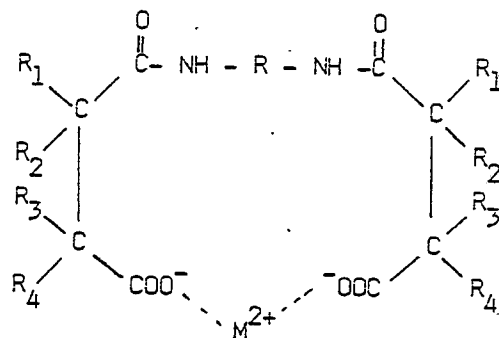
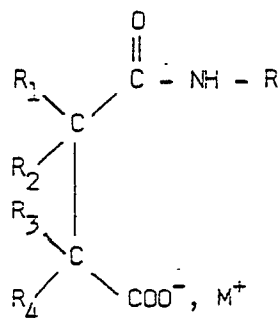
b) un radical divalent alkylène ayant au plus 6 atomes de carbone, cyclopentène, cyclohexylène, phénylène, un ensemble de 2 à 5 groupements alkylène ayant au plus 6 atomes de carbone et reliés entre eux par un atome d'oxygène, un groupement

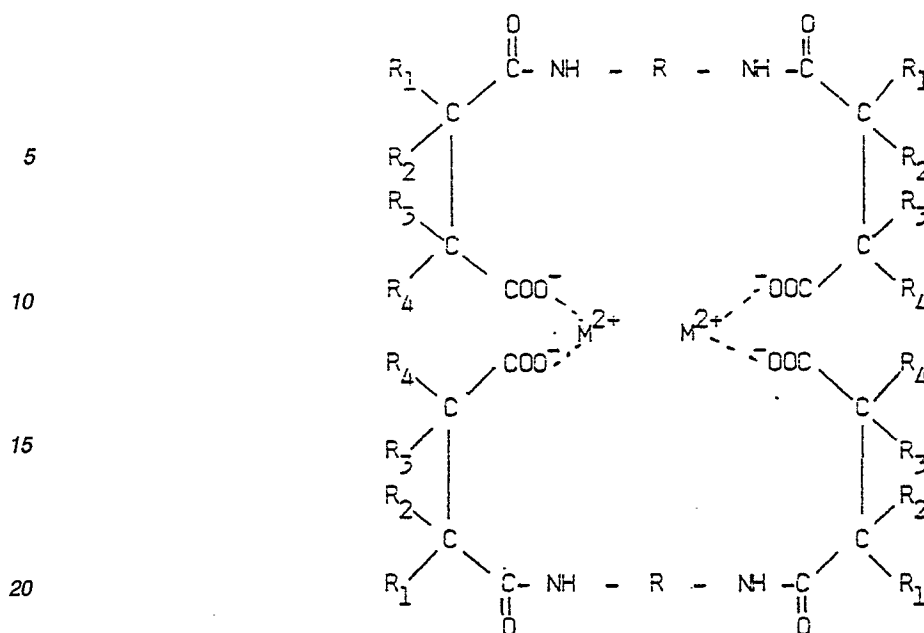


M : un cation alcalin ou alcalino-terreux ou tétraalkylammonium quaternaire, chaque groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

Enfin parmi l'ensemble des composés à groupements carboxy-2 carboxamide présentés de manière générale ou à titre préférentiel et avantageux, on mentionnera tout particulièrement les sels de sodium, de potassium, de lithium.

Comme on l'a déjà dit les générateurs de base selon l'invention sont des dérivés d'acides phtalamiques, ou polynidrophtalamiques, succinamiques ou maléamiques. Ces divers composés peuvent par ailleurs être représentés par l'une des formules suivantes, selon la valence de R, et la valence du cation M,





Les divers générateurs de base utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être préparés aisément selon les techniques de l'art antérieur par exemple par action des composés aminés correspondants sur les anhydrides d'acides puis salification. A cet effet on pourra se reporter à l'article de Journal of The Chemical Society 127 P. 1791 (1925).

On notera également que la nature même des divers substituants implique non seulement l'utilisation de β diacides mais également de tri ou tétraacides. Ainsi à partir de bis β diacides tels que l'acide cyclopentane tétracarboxylique-1,2,4,5 on accède par exemple directement à un générateur de base ayant 2 groupements carboxy-2 carboxamides.

Les générateurs de base selon l'invention peuvent éventuellement contenir en faible quantité des composés du type carboxy-2 carboxamide de formule I dont les groupements carboxyliques ne soient pas salifiés. Il est évident que de tels mélanges peuvent être obtenus directement lors de la préparation du générateur de base selon l'invention.

Les divers diacides (ou polyacides) utilisables pour préparer les générateurs de base peuvent être des acides succiniques, maléiques, phtaliques, dihydrophthaliques, tétrahydrophthaliques ou hexahydrophthaliques ou bien encore des diacides polycycliques éventuellement hétérocycliques tels que les dérivés des bicyclo [2,2,2] octane, des bicyclo [2,2,1] heptane, de l'aza-7 bicyclo [2,2,1] heptane, de l'oxa-7 bicyclo [2,2,1] heptane. Ces divers acides qui peuvent comporter divers substituants dont un autre groupement carboxy-2 carboxamide et qui ont été préalablement définis, sont par exemple décrits dans la littérature et en particulier dans les traités chimiques de base ou également dans :

Rodo's chemistry of carbon compounds second edition :

- vol I part D Chapter 17 : aliphatic dicarboxylic acids,
- vol II part A and B : alicyclic compounds
- 45 — vol III part E : phthalic acids
- vol IV part A and F : heterocyclic compounds

ou bien dans l'encyclopédie bien connue :

Beilsteins Handbuch der organischen chemie.

A titre purement illustratif on citera parmi les diacides (ou leurs anhydrides) ou parmi les polyacides utilisables les composés suivants :

- l'acide succinique
 - l'acide méthylsuccinique
 - l'acide α, α diméthylsuccinique
 - l'acide α, α' diéthylsuccinique
 - 55 l'acide triméthylsuccinique
 - l'acide tétraméthylsuccinique
 - l'acide monochlorosuccinique
 - l'acide monofluorosuccinique
 - l'acide α, α' difluorosuccinique
 - 60 l'acide α, α' dichlorosuccinique
 - l'acide trifluorosuccinique
 - l'acide tétrafluorosuccinique
 - l'acide α nitro-succinique.
- l'acide maléique
 - 65 l'acide diméthylmaléique

- l'acide itaconique
 l'acide citraconique
 l'acide aticonique
 l'acide méthylitaconique
 5 — l'acide chloromaléique ou l'acide dichloromaléique.
 — l'acide cyclobutane dicarboxylique-1,2
 l'acide dichloro-3,4 cyclobutane dicarboxylique-1,2
 l'acide dibromo-3,4 cyclobutane dicarboxylique-1,2
 l'acide cyclopentane dicarboxylique-1,2
 10 les acides méthylcyclopentane dicarboxylique-1,2
 l'acide cyclopentane tétracarboxylique-1,2,4,5
 les acides dihydrophthaliques, tétrahydrophthaliques ou hexahydrophthaliques
 l'acide méthyl-4 hexahydrophthalique.
 — les diacides polycycliques tels que :
 15 l'acide bicyclo [2,2,1] heptane dicarboxylique-2,3
 l'acide bicyclo [3,2,2] nonène-6, dione-2,3, dicarboxylique-8,9
 l'acide bicyclo [2,2,2] octène-5, dicarboxylique-1,2
 l'acide bicyclo [2,2,2] octane dicarboxylique-1,2
 l'acide bicyclo [2,2,2] octène-7 tétracarboxylique 2,3,5,6
 20 l'acide hexachloro 1,4,5,6,7,7 bicyclo [2,2,1] heptène-5, dicarboxylique-2,3
 l'acide tricyclo [4,2,2,0^{2,5}] décadiène-3,7 dicarboxylique-9,10
 — les acides phthaliques :
 l'acide ortho-phthalique
 l'acide chloro-3 phthalique
 25 l'acide chloro-4 phthalique
 l'acide méthoxy-3 phthalique
 l'acide diméthoxy-3,5 phthalique
 l'acide diméthyl-3,6 phthalique
 l'acide nitro-4 phthalique
 30 l'acide tétrachloro-3,4,5,6 phthalique
 l'acide carboxy-4 phthalique
 l'acide benzophénone tétracarboxylique-3,4,3',4'
 — les acides hétérocycliques suivants :
 l'acide furane tricarboxylique-2,3,5
 35 l'acide benzofurane dicarboxylique-2,3
 l'acide pyridine dicarboxylique-3,4
 — les diacides polycycliques hétérocycliques tels que :
 l'acide oxa-7 bicyclo (2,2,1) heptène-5, dicarboxylique-2,3.

Parmi les diverses monoamines ou polyamines utilisables pour préparer les divers générateurs de base on citera l'ammoniac, l'hydrazine, les monoamines primaires aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, les diamines primaires aliphatiques ou aromatiques, les polyamines renfermant éventuellement des hétéroatomes tels que les polyamines de formule : $\text{NH}_2\text{--}[(\text{CH}_2)_{m'}\text{--NH}]_m\text{--H}$ ou $\text{NH}_2\text{--}[(\text{CH}_2)_{m'}\text{--O}]_{m-1}\text{--}(\text{CH}_2)_{m'}\text{--NH}_2$, m' étant un nombre entier compris entre 2 et 6.

A titre illustratif on citera en particulier : l'ammoniac, la butylamine, la cyclohexylamine, l'hydrazine, l'aniline, la chloroaniline, la trifluorométhylaniline, la toluidine, la xyldine, le diamino-4,4' diphénylméthane, le diamino-4,4' diphényléther, l'éthylène-diamine, l'hexaméthylène diamine, la cyclohexylène diamine...

Enfin on pourrait citer à titre illustratif parmi les divers générateurs de base utilisables selon l'invention les composés de formule (I), dans laquelle les divers symboles correspondent exactement aux substituants portés par l'anhydride d'acide (ou le diacide ou polyacide) et l'amine (ou la diamine) ayant servi à les préparer et qui viennent d'être nommément cités. Parmi ceux-ci on citera évidemment tout particulièrement les sels sodiques et potassiques des acides-N,N', polyméthylène bis phtalamique ; -N,N', polyméthylène bis hexahydrophtalamique ; -N,N' polyméthylène bis succinamique ; -N,N' polyméthylène bis maléamique.

Les matériaux diazotypes selon l'invention peuvent être de nature variée et trouvent leur application dans tout domaine où l'emploi d'un générateur de base peut être recommandé et où le processus de développement de l'image colorée met au moins en action une étape de chauffage. Il s'agit ainsi en général d'un procédé thermique à sec et selon lequel la couche sensible contient outre le liant à la fois un sel de diazonium, un agent copulant, un générateur de base et éventuellement les composés annexes et divers bien connus de l'homme de l'art (stabilisant acide, agent réducteur, anti-UV, humectant, agent modificateur de contraste...); ce procédé conduit ainsi directement à un positif.

Il peut également s'agir de matériaux diazotypes, développables par chauffage et dont la couche sensible comporte un sel de diazonium et un générateur de base, le copulant étant généré directement par photolyse du sel de diazonium. Ce procédé conduit ainsi directement à un négatif.

On peut également obtenir des images positives à partir de produits diazotypes selon l'invention et

dont la couche sensible comporte un sel de diazonium et un générateur de base, le développement après exposition étant assuré par un procédé semi-humide, en mouillant à chaud le papier diazotype par une solution d'un agent copulant.

Enfin il est également possible selon l'invention de fabriquer des matériaux diazotypes utilisables pour reproduire des originaux opaques par un procédé reflex et selon lequel on réalise d'abord l'insolation à l'aide de rayonnements infra-rouge, puis détruit dans un deuxième stade le sel de diazonium résiduel par exemple par exposition à un rayonnement ultraviolet intense.

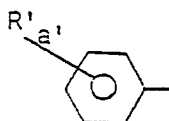
L'ensemble de ces divers procédés et les matériaux diazotypes correspondants, relève, en dehors de la nature du générateur de base qui est l'élément caractéristique selon l'invention, de la technique usuelle de diazotypie telle que par exemple décrite dans l'ouvrage de J. KOSAR de 1965 « light-sensitive systems chemistry and application of non silver halide photographic systems ». Il est bien évident que l'on peut par ailleurs utiliser simultanément plusieurs sels de diazonium et/ou plusieurs copulants.

Selon une variante, au moins l'un des constituants principaux du matériau diazotype de l'invention peut être introduit encapsulé par tout matériau utilisable à cet effet.

Un des matériaux diazotypes préférés selon l'invention est constitué par un matériau dont la couche sensible comporte un sel de diazonium, un agent copulant et un générateur de base. Le sel de diazonium peut être de nature variée, à condition comme décrit dans l'ouvrage de J. KOSAR préalablement cité que les produits de décomposition par photolyse ne soient pas eux-mêmes un agent coloré ou un agent copulant actif. Dans ce contexte conviennent bien les divers sels de diazonium ayant une activité de copulation élevée et un maximum d'absorption supérieur ou égal à 400 nm. Ces diazo qui de manière préférentielle sont choisis parmi les composés permettant une copulation rapide et par suite un tirage à vitesse élevée peuvent être des sels de diazonium à cation, $[Z(N_2^+)_x]$, x étant un nombre égal à 1 ou 2. Le sel peut être, et à titre non limitatif, un chlorozincate, un chlorure, un sulfate, un sulfonate, un chlorostannate, un borofluorure, un hexafluorure... Z représente un radical comportant un noyau benzénique directement relié au groupement diazo et contenant de 6 à 30 atomes de carbone et pouvant être choisi parmi les radicaux suivants :

1. Les radicaux monovalents à un seul noyau benzénique et ayant pour formule (II)

30



(II)

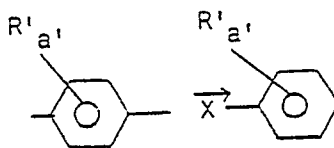
35

dans laquelle a' représente un nombre entier égal à 0, 1 ou 2 et où R' représente un atome d'hydrogène, un atome de chlore, un groupement hydroxyle, un groupement alkyle ayant au plus 4 atomes de carbone, un groupement alkoyle ayant au plus 4 atomes de carbone ; le groupement -N(R'₁, R'₂)

(R'₁ et R'₂ représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant au plus 4 atomes de carbone) ; un radical phényle, tolyle ou xilyle ou encore cyclohexyle ; un radical SO₃H, SO₃Na, SO₂NH₂, COOH.

2. Les radicaux monovalents comportant deux noyaux benzéniques et ayant pour formule (III)

45

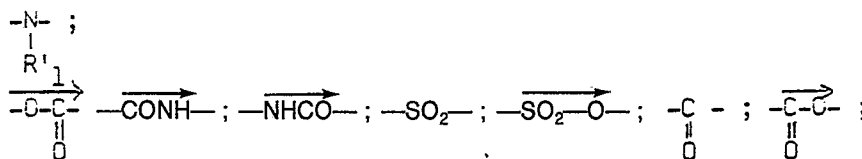


(III)

50

dans laquelle a' et R' ont la même signification que celles données pour les radicaux de formule (II) et où X représente le lien valentiel, un atome d'oxygène, un atome de soufre, ou l'un des groupements suivants :

55



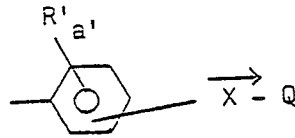
60

R'₁ ayant la même signification donnée pour les radicaux de formule (II) .

65

3. Des radicaux monovalents comportant un radical hétérocyclique et ayant pour formule (IV)

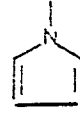
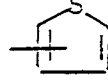
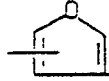
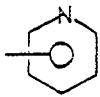
5



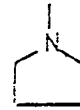
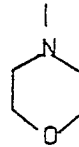
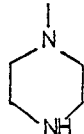
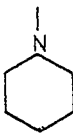
(IV)

dans lesquels a' , R' et \bar{X} ont la même signification que celles données pour le radical (III) et où Q représente l'un des groupements hétérocycliques suivants :

10



15



20

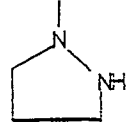
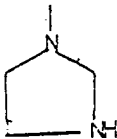
pipéridyle

pipérazyle

morpholinyle

pyrrolidinyle

25



30

imidazolidinyle

pyrazolidinyle ;

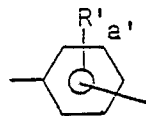
ces divers radicaux Q pouvant en outre être substitués par un ou deux groupements méthyles.

4. Des radicaux polycycliques (V) choisis parmi les radicaux naphthyle, phénanthrényle, anthracényle, quinolye, isoquinolye.

35

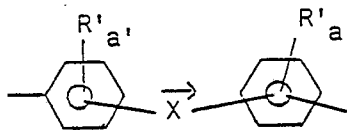
5. Des radicaux divalents ayant l'une des formules suivantes :

40



(VI)

45



50

les symboles $R' a'$ et \bar{X} ayant l'une des significations données pour les radicaux de formule (III).

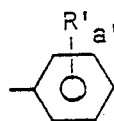
On choisira avantageusement Z parmi les radicaux suivants :

55

(1) Les radicaux monovalents choisis parmi les radicaux suivants :

1.1 les radicaux de formule (II)

60



(VII)

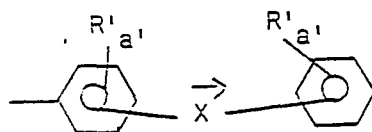
dans laquelle a' a la signification préalablement donnée et où R' représente un atome d'hydrogène, un atome de chlore, un groupement hydroxyle, un groupement méthyle ou éthyle, un groupement méthoxyle ou éthoxyle, un groupement NH_2 , $-N(R_1'R_2')$

65

(R₁' et R₂' représentant un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou éthyle, un radical phényle) ; un radical SO₃H ; SO₃Na ou SO₂NH₂.

1.2 un radical de formule (III)'

5



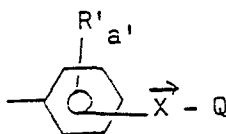
10

dans laquelle R' et a' ont l'une des significations données pour les radicaux de formule (II)' et où \vec{X} représente le lien valentiel, un atome d'oxygène, un atome de soufre ou un groupement —NH— ; —CONH— ; —NHCO— ; —SO₂—

15

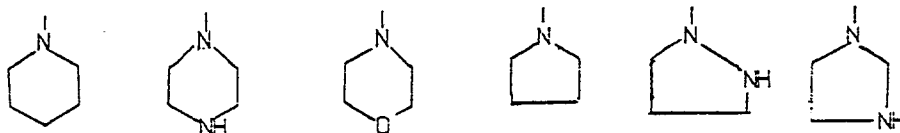
1.3. un radical de formule (IV)'

20



dans laquelle R', a' et \vec{X} ont l'une des significations données pour les radicaux de formule (III)' et où Q représente l'un des radicaux hétérocycliques suivants :

25

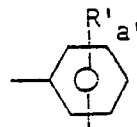


30

1.4. le radical naphthyle

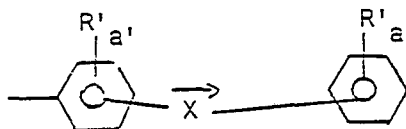
(2) Les radicaux divalents ayant l'une des formules suivantes :

35



(VI)'

40



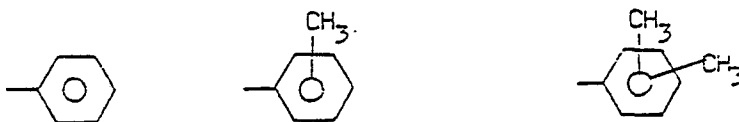
(VII)'

45

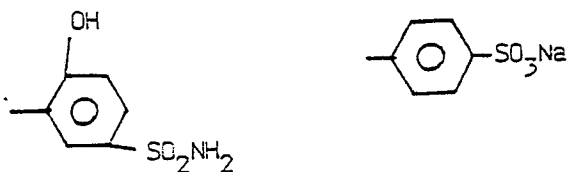
les symboles R', \vec{X} , a' ayant l'une des significations données pour les radicaux de formule (III)'.

A titre illustratif, on peut citer parmi les radicaux Z les radicaux ayant l'une des formules suivantes :

50



55

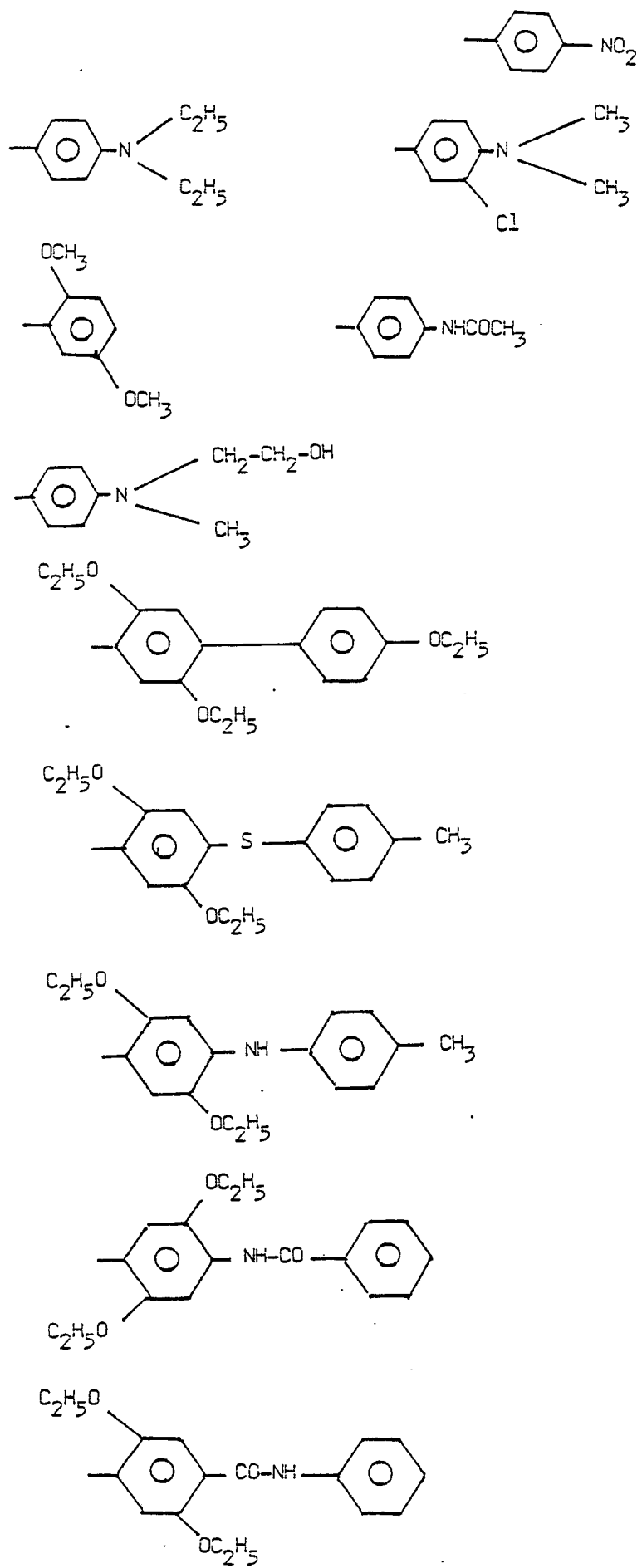


60



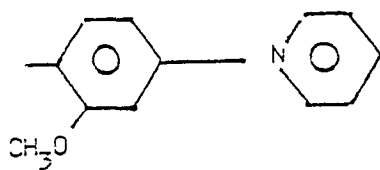
65

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

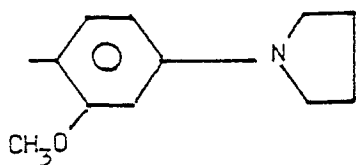


0 074 950

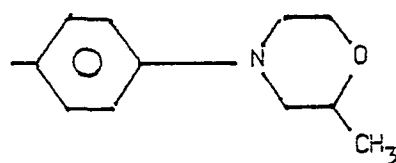
5



10

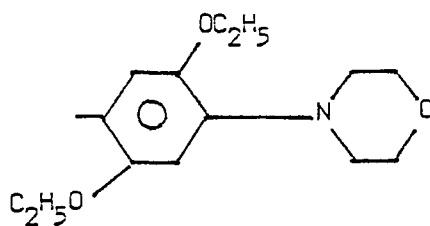


15



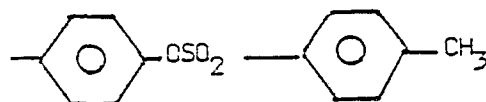
20

25



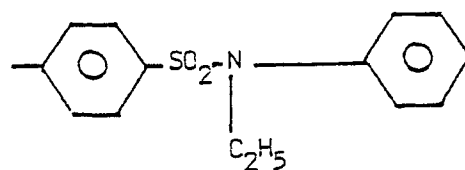
30

35



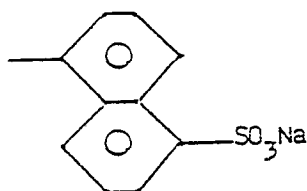
40

45



50

55



L'agent copulant peut être lui-même de nature très variée. A cet effet on pourra se reporter à l'ouvrage de J. KOSAR préalablement cité ou bien encore à l'ouvrage de Kirk-Othmer « Encyclopedia of chemical technology » édition 1978 volume 3 — Azodyes — p. 387 et suivantes. L'agent copulant est en général un composé phénolique qui peut être un monophénol éventuellement substitué par des groupements divers tels que des atomes d'halogène, des groupements alkyles, alkoxyles, hydroxyalkyle, hydroxyalkoxy, amino, sulfamido, sulfonique, carboxylique et/ou qui peuvent comporter des groupements urée et thiourée ; on sait que de tels copulants donnent en général des composés jaunes ou marrons.

L'agent copulant peut être un polyphénol ou ses dérivés issus de pyrocatechine, de résorcine, d'aminorésorcinol, d'acide résorcylique et d'hydroquinone et comportant des substituants tels que ceux qui ont été préalablement définis dans le cadre de monophénols. Le copulant peut être par ailleurs un trihydroxybenzène ou l'un de ces dérivés comme la phloroglucine ou ses dérivés. Le copulant peut également être un dérivé de nature phénolique de la série du biphenyle ou du naphthalène : on peut dans ce contexte citer les trihydroxydiphényle ou bien encore les tétrahydroxydiphényle, les naphthols, les acides hydroxynaphtoïques et leurs dérivés, les naphthalène diol, ces divers composés étant éventuellement substitués par les divers groupements tels que préalablement définis ou mis en œuvre sous forme de dérivés de leurs groupements fonctionnels. Enfin on peut citer à titre de copulants, divers composés non phénoliques tels que les β -dicétone, les acétonitrile, les cyanacétamide, les sulfonamide, les dérivés de l'acide acétoacétique, les alkylmalonamate, les pyronone, les hydroxypyridone, les oxyquinolone, les pyrazolone, les dérivés du thiophène...

On mentionnera également l'usage à titre de copulant d'aryl-2, 2H benzotriazoles porteurs de groupements hydroxyles phénoliques, et parmi lesquels on pourra citer les divers composés suivants :

- l'(hydroxy-2' phényl)-2, 2H-benzotriazole
- le chloro-5, (hydroxy-2' phényl)-2, 2H-benzotriazole
- l'éthyl-5, (hydroxy-2' phényl)-2, 2H-benzotriazole
- le dichloro-5,6, (hydroxy-2' phényl)-2, 2H-benzotriazole
- le (dihydroxy-2', 5' phényl)-2, 2H-benzotriazole
- le (dihydroxy-2',4' phényl)-2, 2H-benzotriazole
- le (dihydroxy-2',4' chloro-5' phényl)-2, 2H-benzotriazole.
- le (dihydroxy-2',4' nitro-5' phényl)-2, 2H-benzotriazole
- le chloro-5 (dihydroxy-2',4' phényl)-2, 2H-benzotriazole
- l'(hydroxy-2', méthoxy-5', phényl)-2, 2H-benzotriazole.

L'utilisation de tels copulants est avantageuse puisque les colorants azo qui en résultent sont particulièrement stables à la lumière et au rayonnement UV.

Pour obtenir les différentes couleurs nécessaires en diazotypie on peut être amené à utiliser un mélange de divers copulants et/ou de sels de diazonium. Les proportions entre le sel de diazonium et le copulant sont selon les limites habituelles bien connues de l'homme de l'art c'est-à-dire entre 0,3 et 3. Quant à la quantité de générateur de base celle-ci est habituellement telle qu'il y ait par m² de couche sensible de 0,1 à 5 g et préférentiellement de 0,5 à 3 g de générateur de base.

Suivant le matériau diazotype fabriqué on ajoutera les divers adjuvants habituels bien connus de l'homme de l'art. On mentionnera ainsi l'emploi de stabilisant acide tels que les acides organiques ou inorganiques tels que les acides oxalique, citrique, tartrique, para-toluènesulfonique, phosphorique...

Enfin les matériaux diazotypes selon l'invention peuvent être fabriqués selon les techniques usuelles en mono ou éventuellement en multicouches en mettant en œuvre tout support approprié tels que le papier, le papier muni d'une couche barrière aux solvants, le polyester, le calque vernis, l'acétate de cellulose.

On observera que selon le procédé de la présente invention on peut coucher le générateur de base du même côté que les autres constituants réactifs principaux de la couche sensible. On n'est donc pas limité quant aux choix du support qui peut être un papier ou un film. Ceci est encore un avantage par rapport aux procédés actuels où le générateur de base est mis en dorsal ce qui implique obligatoirement l'utilisation de papier alors que le film ne peut convenir.

Les matériaux diazotypes selon l'invention sont insolés à l'aide d'une source UV à travers un original transparent ou semi-transparent ou selon le procédé reflex. Le développement thermique est assuré par chauffage à une température comprise entre 80° et 160 °C et préférentiellement entre 100° et 140 °C.

Enfin un objet de la présente invention est également constitué par un procédé de reproduction diazoïque selon lequel une image colorée est créée par réaction sélective d'un sel de diazonium et de copulant, le procédé étant caractérisé en ce qu'on utilise à titre de matériaux diazotypes les matériaux diazotypes selon l'invention.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

Exemple 1

On prépare une dispersion de précouche bien connue de l'homme de l'art contenant :

- | | |
|---|---------------------|
| — solution de dextrine à 10 % | 300 cm ³ |
| — Syloid 244 (Silice de GRACE) | 50 g |
| — sel de Na de l'acide NN' éthylène bis phtalamique | 80 g |
| — eau qsp | 1 litre |

Cette dispersion est enduite à l'aide d'une lame d'air, à raison de 12 g/m², sur un papier héliographique et séchée.

La solution diazoïque contenant pour 1 litre :

0 074 950

	— Acide citrique	39 g
	— Thiourée	30 g
	— 2,3-dihydroxynaphtalène	16 g
5	— 4-diazo 2,5 diéthoxy, N-phényl morpholine	12 g

est enduite sur le précouchage à l'aide d'une barre de Meyer à raison de 15 g/m² et séchée à 90 °C.
Après insolation sous un original positif la feuille est développée dans une machine à développement thermique dont le rouieau chauffant atteint 140 °C.

On obtient une image bleue positive de l'original.
10 Densité optique mesurée à l'aide d'un Macbeth TR/R : 1,25
Blancheur de fond mesurée sur Photovolt : 83.

Exemple 2

15 Même exemple que l'exemple 1 dans lequel on remplace dans le précouchage le sel de Na de l'acide NN' éthylène bis phtalamique par le sel de tétrabutyl ammonium.

Mêmes conditions d'enduction, de séchage, même couche sensible. Après insolation et développement on obtient une image positive bleu violet de l'original.

20	Densité optique	1,30
	Blancheur de fond	86

Exemple 3

25 Même exemple que l'exemple 1 dans lequel on remplace dans le précouchage le sel de Na de l'acide NN' éthylène bis phtalamique par le sel de Na de l'acide NN' éthylène bis succinamique.

Dans les mêmes conditions d'enduction, de couchage, de séchage et avec la même couche sensible on obtient une image bleue à une température de développement de 125 °C.

30	Densité optique	1,25
	Blancheur de fond	85

Exemple 4

35 Même exemple que l'exemple 1 dans lequel on remplace dans le précouchage le sel de Na d'acide NN' éthylène bis phtalamique par le sel de Na de l'acide NN' éthylène bis maléamique.

Dans ce cas on obtient une image bleue de l'original à 130 °C.

40	Densité optique	1,20
	Blancheur de fond	84

Exemple 5

45 Précouche comme dans l'exemple 2.
La solution diazoïque contient pour 1 l :

	— Acide citrique	20 g
	— Thiourée	30 g
	— Urée	30 g
	— 2,3 dihydroxynaphtalène	16 g
50	— N,N'-diacétoacétyléthylène diamine	4 g
	— diazo-4, diéthoxy-2,5, N-phénylmorpholine	12 g

Après séchage, insolation et tirage, on obtient dans une machine à développement thermique aux environs de 140° une image noire positive de l'original.

55	Densité optique	1
	Blancheur de fond	83

Exemple 6

60 On prépare une dispersion de précouchage contenant :

	— caséinate de sodium	30 g
	— silice	40 g
	— générateur de base	80 g
65	— eau qsp pour 1 000 ml.	

0 074 950

Cette dispersion est enduite à l'aide d'une lame d'air sur un support pour diazotypie puis on sèche.
Une solution diazoïque contenant les ingrédients suivants :

	— 2,3 dihydroxynaphtalène-6 sulfonate de Na	20 g
5	— 4 diazo-2,5 diéthoxy N-phényl morpholine	12 g
	— acide citrique	20 g
	— urée	30 g
	— thiourée	30 g
	— glycérine	20 g
10	— eau qsp pour 1 000 ml	

est enduite sur le précouchage à l'aide d'une barre de Meyer et séchée à 80 °C.

Après insolation sous un original positif, la feuille est développée dans une machine à développement thermique à 140 °C. On obtient une image bleue positive de l'original.

15 On mesure la blancheur de fond (désignée par B) ainsi que la densité optique (désignée par DO). Ces mesures sont effectuées aussitôt après le développement (temps O) puis après un vieillissement de 30 jours en pochette de polyéthylène noir.

Les résultats sont les suivants :

20

(voir tableau page 16)

25

30

35

40

45

50

55

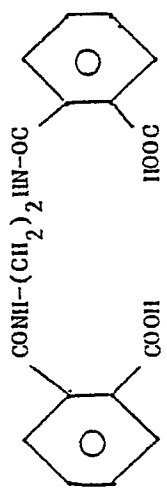
60

65

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

GENERATEUR DE BASE	TEMPS O	APRES VIEILLISSEMENT
	de 30 jours	

PARTIE ACIDE	B	DO

	B	DO

Sodium	82	1,20
Lithium	83	1,00
Potassium	83	1,00
Tétrabutylammonium	82	1,10
Tétraéthylammonium	83	1,00
Tétraméthylammonium	83	1,00

0 074 950

On notera que le papier de départ a une blancheur de fond au plus égale à 90. Par ailleurs les images dont la blancheur de fond est inférieure à 75 et où la densité optique est inférieure ou égale à 0,75 ne sont pas considérées comme acceptables.

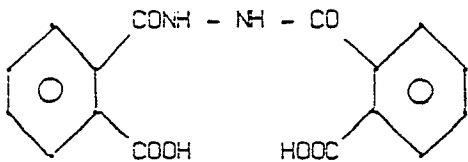
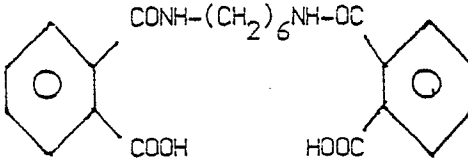
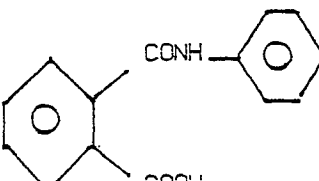
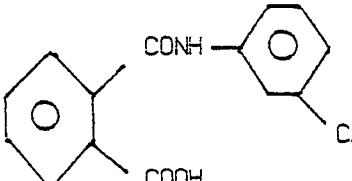
5 A titre comparatif on a effectué un essai avec un sel, de tributylamine de l'acide N,N' éthylène bis phtalamique. On observe que l'image développe mal alors que se produit une montée du fond (DO : 0,30). Par ailleurs on observe que le fond continue de monter durant la conservation en pochette noire.

Exemple 7

10 On effectue le même essai qu'à l'exemple 6 en utilisant en tant que générateur de base un sel de calcium ou de magnésium d'un acide —N,N' éthylène bis phtalamique. On obtient une image colorée dont la densité optique est supérieure à 0,75.

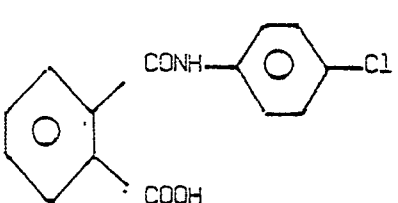
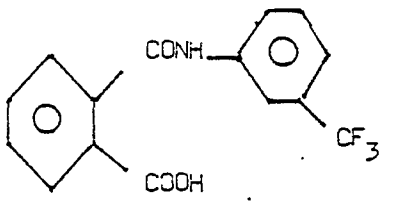
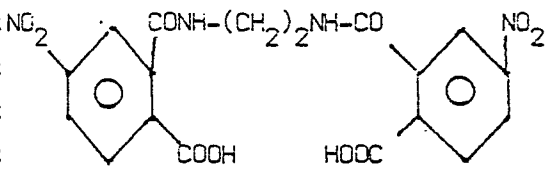
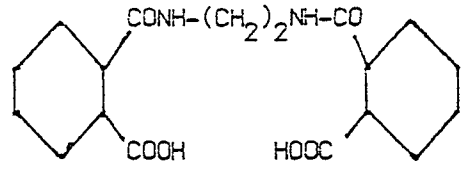
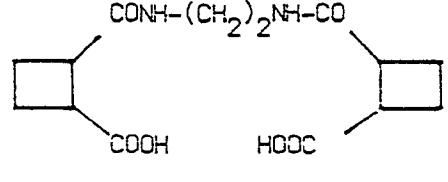
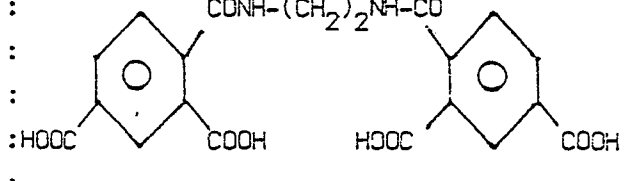
Exemple 8 à 33

15 Selon le mode opératoire de l'exemple 6 on crée diverses images colorées en changeant la nature du générateur de base. Les résultats figurent dans le tableau qui suit.

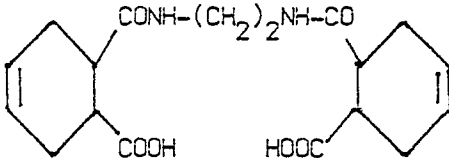
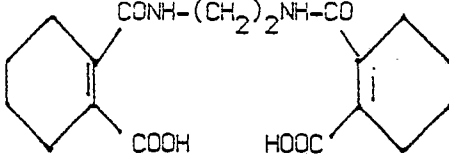
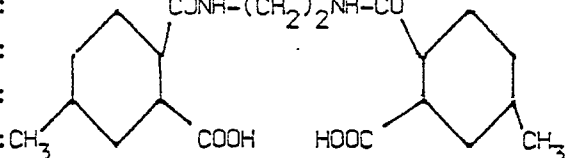
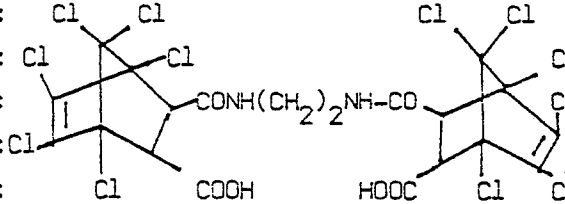
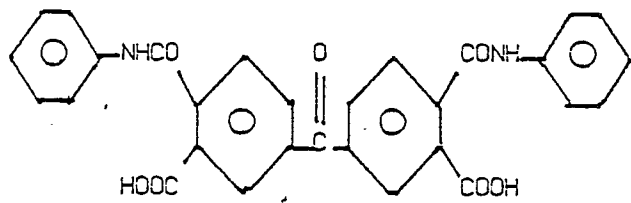
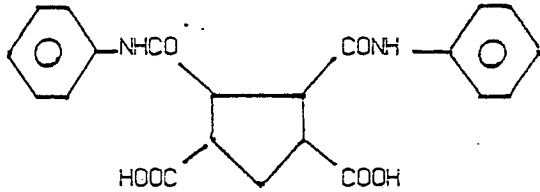
20			:	:	:
	GENERATEUR DE BASE		:	TEMPS 0	:
25			:	:	:
	PARTIE ACIDE		:	PARTIE	:
30			:	BASIQUE	:
			:	B	DO
35			:	Sodium	1,00
40			:	Sodium	1,00
45			:		
50			:	Sodium	82 : 0,8
55			:		
60			:	Sodium	78 : 0,8
65			:		

0 074 950

(Suite)

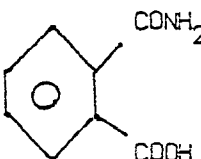
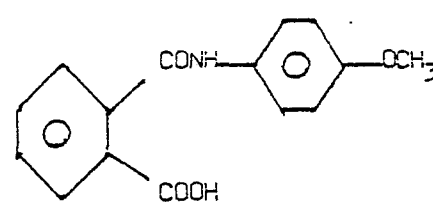
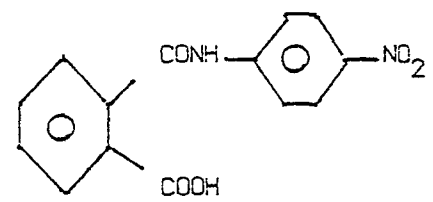
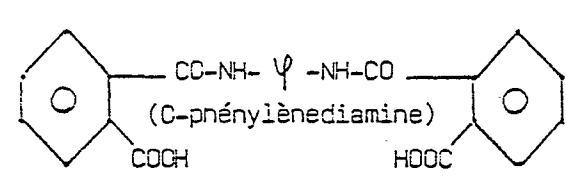
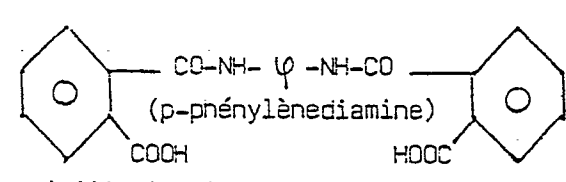
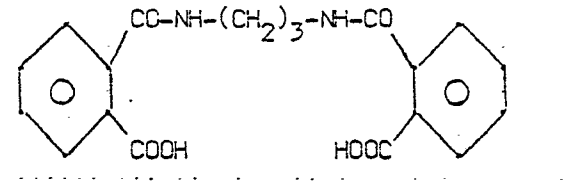
5	:	:	:	:	:	:	:	:
	:	GENERATEUR DE BASE	:	TEMPS 0	:	:	:	:
	:	:	:	:	:	:	:	:
10	:	:	PARTIE	:	:	:	:	:
	:	PARTIE ACIDE	BASIQUE	B	DO	:	:	:
	:	:	:	:	:	:	:	:
15	:	:	:	:	:	:	:	:
	:		Sodium	84	0,90	:	:	:
20	:	:	:	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:	:	:	:
25	:	:	:	:	:	:	:	:
	:		Sodium	84	0,8	:	:	:
30	:	:	:	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:	:	:	:
35	:		Sodium	82	0,80	:	:	:
40	:	:	:	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:	:	:	:
45	:		Sodium	86	1,20	:	:	:
	:	:	:	:	:	:	:	:
50	:		Sodium	87	1,20	:	:	:
55	:	:	:	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:	:	:	:
60	:		Sodium	82	0,80	:	:	:
	:	:	:	:	:	:	:	:
65	:	:	:	:	:	:	:	:

(Suite)

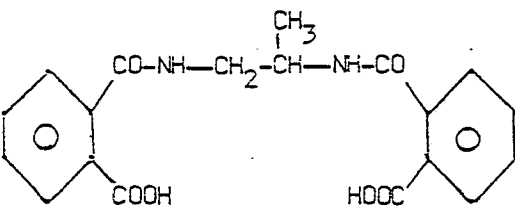
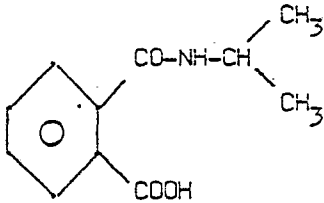
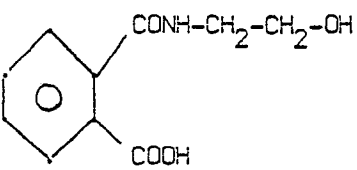
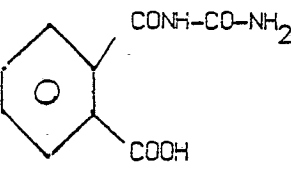
5	:	:	:	:	:	:	:	:
	:	GENERATEUR DE BASE	:	TEMPS 0	:	:	:	:
10	:	:	:	:	:	:	:	:
	:	PARTIE ACIDE	:	PARTIE	:	:	:	:
	:		:	BASIQUE	:	B	:	DO
15	:	:	:	:	:	:	:	:
	:		:	Sodium	:	87	:	1,00
20	:	:	:	:	:	:	:	:
25	:	:	:	:	:	:	:	:
	:		:	Sodium	:	81	:	1,20
30	:	:	:	:	:	:	:	:
	:		:	Sodium	:	88	:	0,90
35	:	:	:	:	:	:	:	:
40	:		:	Sodium	:	85	:	0,75
45	:	:	:	:	:	:	:	:
50	:		:	Sodium	:	77	:	0,75
55	:	:	:	:	:	:	:	:
60	:		:	Sodium	:	83,5	:	0,90
65	:	:	:	:	:	:	:	:

0 074 950

(Suite)

5	:	:	:	:	:
	:	GENERATEUR DE BASE	:	TEMPS 0	:
	:	:	:	:	:
10	:	:	PARTIE	:	:
	:	PARTIE ACIDE	BASIQUE	B	00
	:	:	:	:	:
15	:	:	:	:	:
	:		Sodium	86	1,20
20	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:
25	:		Sodium	75	0,80
30	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:
35	:		Sodium	fond	0,80
40	:	:	:	jaune	:
	:	:	:	canari	:
45	:		Sodium	83	0,75
	:	(C-phénylènediamine)	:	:	:
50	:		Sodium	82	0,90
55	:	(p-phénylènediamine)	:	:	:
	:	:	:	:	:
60	:		Sodium	86	1,20
65	:	:	:	:	:

(Suite)

5	:	:	:	:
	:	GENERATEUR DE BASE	:	TEMPS 0
	:	:	:	:
10	:	:	:	:
	:	PARTIE ACIDE	:	PARTIE BASIQUE
	:	:	:	B DO
	:	:	:	:
15	:	:	:	:
	:		:	Sodium
20	:	:	:	86
	:	:	:	1,05
	:	:	:	:
25	:	:	:	:
	:		:	Sodium
30	:	:	:	85
	:	:	:	1,30
	:	:	:	:
35	:	:	:	:
	:		:	Sodium
40	:	:	:	85
	:	:	:	1,20
	:	:	:	:
45	:	:	:	:
	:		:	Sodium
	:	:	:	82
	:	:	:	0,90
	:	:	:	:

50

Exemple 34

On opère comme à l'exemple 6 à partir de 100 g/l du sel de sodium de l'acide —N,N' éthylène bis phtalamique on remplace l'acide citrique par 10 g/l d'acide p-toluène sulfonique. Par ailleurs on n'additionne pas de glycérine. On obtient une image colorée dont la blancheur de fond est de 84 alors que la densité optique est de 1,30. Après un vieillissement de 30 jours la blancheur de fond est de 80 alors que la densité optique demeure de 1,30.

60

Exemple 35

On prépare un premier bain qui contient le composé diazoïque et le copulant :

- thiourée 30 g
- urée 30 g
- 65 — 2,3 dihydroxynaphtalène-6-sulfonate de sodium 30 g

0 074 950

	— acide citrique	15 g
	— 4-diazo 2,5-diéthoxy N-phénylmorpholine	20 g
	— dispersion aqueuse d'un acétate de polyvinyle	25 cm ³
	— silice (granulométrie 3 à 5 µm)	40 g
5	— alcool polyvinylique (rhodoviol 5/270)®	20 g
	— eau (quantité nécessaire pour un litre de bain)	

puis un second bain contenant le générateur de base :

10	— sel de l'hydroxyde de tétraméthylammonium de l'acide N,N'-éthylène bis maléamique	60 g
	— sulfate d'aluminium	5 g
	— dispersion aqueuse d'un acétate de polyvinyl	25 cm ³
	— silice (aérosil 200)®	3 g
	— eau (quantité nécessaire pour un litre de bain).	

15

Ces deux mélanges sont enduits et séchés l'un après l'autre sur la même face, d'un support papier. Après insolation sous un original positif la feuille est développée dans une machine thermique dont le rouleau est à 130 °C.

On obtient une image bleue positive de l'original.

20

	Densité optique	1,30
	Blancheur	82

Exemple 36

25

On prépare une dispersion de précouche contenant les copulants :

	— alcool polyvinylique (rhodoviol 4/20)®	20 g
	— alcool méthylique	50 cm ³
30	— 2,3-dihydroxynaphtalène-6 sulfonate de sodium	20 g
	— N,N'-diacétoacétyl éthylène diamine	4 g
	— acide citrique	15 g
	— dispersion aqueuse d'un acétate de polyvinyle	25 cm ³
	— silice (granulométrie 3 à 5 µm)	40 g
35	— eau (quantité nécessaire pour un litre de bain).	

puis un second bain contenant le composé diazoïque et le générateur de base :

	— thiourée	30 g
40	— urée	30 g
	— 4-diazo 2,5- diéthoxy N-phényl morpholine	20 g
	— acide citrique	5 g
	— sel de sodium de l'acide N,N'-éthylène bis phtalamique	100 g
	— eau (quantité nécessaire pour un litre de bain).	

45

Ces deux bains sont enduits et séchés l'un après l'autre dans l'ordre sur une même face d'un support papier pour diazotypie.

Après insolation sous un original positif, la copie est développée dans une machine thermique dont le rouleau atteint la température de 130 °C.

50

On obtient une image noire positive de l'original.

	Densité optique	1,15
	Blancheur	82

55

Exemple 37

On prépare le bain suivant :

	— acide citrique	15 g
60	— thiourée	30 g
	— urée	30 g
	— glycérine	10 cm ³
	— 2,3-dihydroxynaphtalène 6-sulfonate de sodium	25 g
	— 4-diazo 2,5-diéthoxy N-phényl morpholine	25 g
65	— silice (granulométrie 3 à 5 µm)	30 g

0 074 950

- dispersion aqueuse d'acétate de polyvinyle (Mowilith DC)® 40 cm³
- sel de l'hydroxyde de tétrabutylammonium de l'acide N,N'-éthylène bis phtalamique 50 g
- eau (quantité nécessaire pour un litre de bain).

5 Ce mélange est enduit sur un support papier, égalisé avec une lame d'air puis séché. Après insolation et développement, on obtient une image positive bleue de l'original.

Exemple 38

10 On couche sur un support de polytéréphtalate d'éthylèneglycol à raison de 8 g/m², une couche de matage constituée de :

- méthyl éthyl cétone 320 cm³
- résine d'acétopropionate de cellulose 90 g
- 15 — silice 30 g
- méthanol 180 cm³
- sel de l'hydroxyde de tétrabutylammonium de l'acide N,N' éthylène bis phtalamique 50 g

Après séchage, on enduit par dessus un vernis sensible à raison de 4 g/cm² contenant :

- 20 — méthanol 500 cm³
- résine d'acétopropionate de cellulose 90 g
- acide tartrique 8 g
- acide sulfosalicylique 5 g
- 25 — thiourée 5 g
- sulfure de dirésorcyle 15 g
- 4-diazo 3-méthyl N-phényl pyrrolidine 12 g

30 Après séchage à une température de 60-70 °C, on insole aux U.V. sous un original positif et l'on développe dans une machine thermique à une température de 120 °C. On obtient une image positive sepia de l'original.

Exemple 39

35 On dépose sur un support de polytéréphtalate d'éthylèneglycol un vernis matant, à raison de 10 g/m², contenant :

- méthyl éthyl cétone 320 cm³
- silice 30 g
- 40 — résine d'acétopropionate de cellulose 90 g
- méthanol 180 cm³
- acide tartrique 8 g
- acide sulfosalicylique 8 g
- thiourée 5 g
- 45 — sulfure de dirésorcyle 15 g
- 4-diazo 3-méthyl N phényl pyrrolidine 10 g
- sel de l'hydroxyde de tétraméthyl ammonium de l'acide N,N' éthylène bis phtalamique 60 g

50 Après séchage à 70 °C et insolation aux U.V. sous un original, on obtient par passage dans une machine thermique à 120 °C un contre-cliché sépia ayant une bonne opacité au rayonnement ultra-violet.

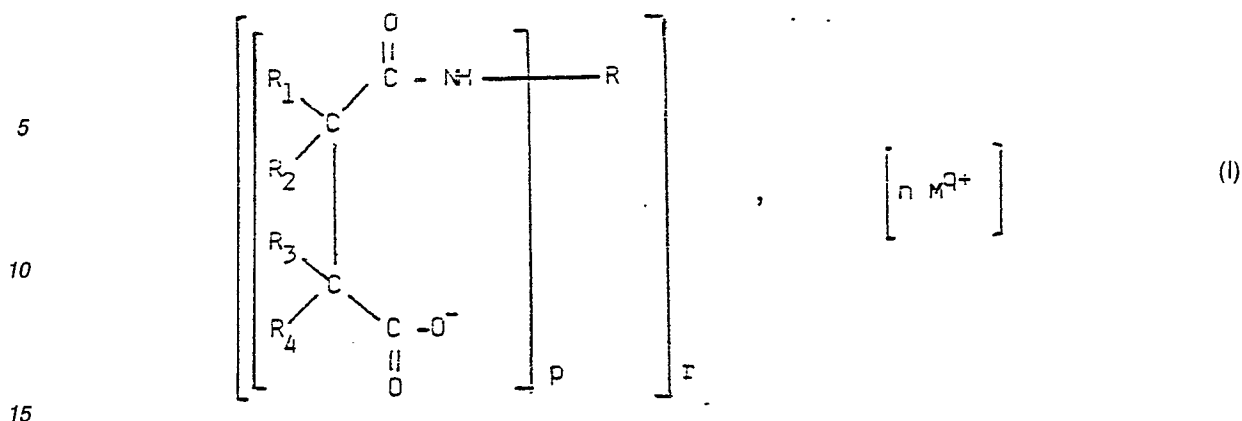
Revendications

55 1. Matériaux diazotypes thermodéveloppables dont la couche sensible contient un générateur de base en tant que précurseur d'activateur de la réaction de copulation engendrant une trace colorée à partir d'un sel de diazonium et d'un copulant, le générateur de base comprenant une partie basique et une partie acide, la partie acide étant un groupement carboxy-2 carboxamide, les matériaux diazotypes étant caractérisés en ce que la partie basique du générateur de base est constituée par un cation alcalin
60 ou alcalino-terreux ou par un cation tétraalkylammonium quaternaire.

2. Matériaux diazotypes selon la revendication 1 caractérisés en ce que le générateur de base est un composé de formule générale (I) :

(Voir formule (I) page 24)

65



dans laquelle les divers symboles représentent :

- R_1, R_2, R_3, R_4 : un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupement alkyle ou halogénoalkyle, alkoxyle, alkoxy-carbonyle, hydroxyle, carbamoyle ou carboxamide ; les groupements R_1 et/ou R_2 pouvant constituer avec les groupements R_3 et/ou R_4 un lien valentiel et/ou un groupement divalent constituant avec les deux atomes de carbone auxquels sont attachés les groupement R_1 (ou R_2) et R_3 (ou R_4) un groupement (L) pouvant comporter éventuellement un autre groupement carboxy-2 carboxamide, le groupement (L) étant cyclique ou polycyclique ou bien encore constitué par un ensemble de plusieurs groupements cycliques reliés entre eux par le lien valentiel, un hétéroatome, un groupement méthylène ou carboxyle,
- r : un nombre entier égal à 1 ou 2
- p : un nombre entier égal à 1 ou 2 et représentant le nombre de valence du symbole R
- R : le lien valentiel ou l'un des radicaux suivants :

- a) un radical monovalent constitué par un atome d'hydrogène ; un groupement CONHR_5 , CSNHR_5 , R_5 étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ; un radical hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique saturé ou insaturé ; un radical aromatique ; ces divers radicaux étant substitués par des groupements alkyles éventuellement halogénés, par des atomes d'halogène, par des groupements carboxyliques ou nitrés ou encore par des groupements urée, thiourée, ou hydroxyle
- b) un radical divalent alkylène, cycloalkylène, phénylène ou un ensemble de groupements alkylène ou phénylène reliés entre eux par un hétéroatome ou un groupement



R_5 représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle

- M : un cation de valence q, alcalin, alcalino-terreux ou un cation tétraalkylammonium quaternaire
- n : un nombre entier égal à 1 ou 2 et telle que la charge ionique globale du générateur de base soit nulle.

3. Matériaux diazotypes selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisés en ce que le générateur de base est un composé de formule générale (I) dans laquelle les divers symboles représentent :

- R_1, R_2, R_3, R_4 : un atome d'hydrogène, un atome de chlore, un groupement alkyle ou alkoxyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone deux des groupements R_1, R_2, R_3, R_4 étant constitués par des atomes d'hydrogène ; les groupements R_1 et/ou R_2 , pouvant constituer avec les groupements R_3 et/ou R_4 un lien valentiel et/ou un groupement divalent constituant avec les deux atomes de carbone auxquels sont attachés les groupements R_1 (ou R_2) et R_3 (ou R_4) un groupement (L) pouvant comporter un autre groupement carboxy-2 carboxamide, le groupement (L) étant choisi parmi les groupements cycliques ou polycycliques suivants :

- un radical cycloaliphatique saturé ou non ayant de 4 à 6 atomes de carbone nucléaires et éventuellement substitués par des groupements alkyle, des atomes d'halogène, des groupements COOH ou NO_2
- un radical phényle ou naphthalénique éventuellement substitué par des groupements alkyles, des atomes d'halogène, des groupements COOH ou NO_2 ;
- un groupement hétérocyclique saturé, ou insaturé ou aromatique ayant 4 à 6 atomes dans le cycle dont un hétéroatome ;
- un radical polycyclique, cycloaliphatique saturé ou insaturé, ou hétérocyclique et comportant de 4 à 11 atomes ;
- un ensemble de deux groupements cycloaliphatiques saturés ou insaturés et ayant de 4 à 6

atomes de carbone nucléaires, ou phényle et reliés entre eux par un lien valentiel, un atome d'oxygène, un groupement NH ou un groupement carbonyle ;

— R : le lien valentiel ou l'un des radicaux suivants :

5 a) un radical monovalent constitué par un atome d'hydrogène ; un groupement —CONH₂ ou —CSNH₂ ; un radical alkyle ou alkényle ayant de 1 à 4 atomes de carbone et éventuellement substitué par des atomes d'halogène ; un radical phényle pouvant être substitué par des atomes d'halogène ou par des radicaux alkyles eux-mêmes éventuellement halogénés ; un radical cyclohexyle ou cyclopentyle ;

10 b) un radical divalent : alkylène ayant au plus 6 atomes de carbone, cyclohexylène, cyclopentylène, phénylène, un ensemble de 2 à 10 groupements alkylène ayant au plus 6 atomes de carbone, ou phénylène et reliés entre eux par



— M : un cation alcalin ou alcalino-terreux ou tétraalkylammonium quaternaire, chaque groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

20 4. Matériaux diazotypes selon l'une des revendications précédentes caractérisés en ce que le générateur de base est un composé de formule générale (I) dans laquelle les divers symboles représentent ;

— R₁, R₂, R₃, R₄ : un atome d'hydrogène, un atome de chlore, un groupement méthyle ou méthoxyle, deux des groupements R₁, R₂, R₃ et R₄ étant constitués par des atomes d'hydrogène ; les groupements R₁ et/ou R₂ pouvant constituer avec les groupements R₃ et/ou R₄ un lien valentiel et/ou un groupement divalent constituant avec les deux atomes de carbone auxquels sont attachés les groupements R₁ (ou R₂) et R₃ (ou R₄) un groupement (L) pouvant comporter un groupement carboxy-2 carboxamide, le groupement (L) étant choisi parmi les groupements cycliques ou polycycliques suivants :

— un radical cycloaliphatique saturé ou non ayant de 4 à 6 atomes de carbone nucléaires et éventuellement substitué par un radical méthyle, des atomes de chlore, des groupements COOH ou NO₂ ;

30 — un groupement phényle éventuellement substitué par un radical méthyle, des atomes de chlore, des groupements COOH ou NO₂ ;

— un groupement hétérocyclique saturé ou insaturé ayant 4 à 6 atomes dans le cycle dont un hétéroatome d'oxygène ou d'azote ;

35 — un radical polycyclique, cycloaliphatique saturé ou insaturé ou hétérocyclique ayant de 4 à 11 atomes dont éventuellement un hétéroatome d'oxygène ou d'azote ;

— un ensemble de deux groupements phényles reliés entre eux par un lien valentiel, un atome d'oxygène, un groupement NH ou un groupement carbonyle ;

R : le lien valentiel ou l'un des radicaux suivants :

40 a) un radical monovalent constitué, par un atome d'hydrogène ; un groupement CONH₂ ; un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; un radical phényle éventuellement substitué par des atomes d'halogène ou par des radicaux méthyles eux-mêmes éventuellement halogénés ; un radical cyclohexyle ou cyclopentyle ;

45 b) un radical divalent alkylène ayant au plus 6 atomes de carbone, cyclopentylène, cyclohexylène, phénylène, un ensemble de 2 à 5 groupements alkylène ayant au plus 6 atomes de carbone et reliés entre eux par un atome d'oxygène, un groupement



— M : un cation alcalin ou alcalino-terreux ou tétraalkylammonium quaternaire, chaque groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

55 5. Matériaux diazotypes selon l'une des revendications précédentes caractérisés en ce que la partie basique est un cation sodique, potassique ou lithien.

6. Matériaux diazotypes selon l'une des revendications précédentes caractérisés en ce que le générateur de base est un composé dérivé d'un acide phtalamique.

60 7. Matériaux diazotypes selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisés en ce que le générateur de base est un composé dérivé d'un acide maléamique.

8. Matériaux diazotypes selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisés en ce que le générateur de base est un composé dérivé d'un acide succinamique.

65 9. Matériaux diazotypes selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisés en ce que le générateur de base est un composé dérivé d'un acide polyhydrophthalamique.

10. Matériaux diazotypes bicomposants selon l'une des revendications précédentes et dont la couche photosensible comporte un générateur de base un sel de diazonium et un copulant.

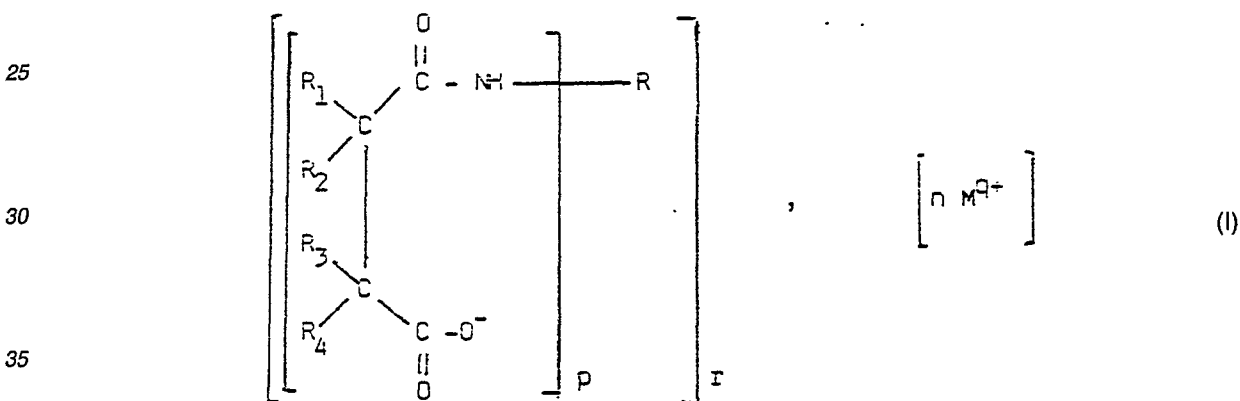
11. Procédé de production diazoïque selon lequel une image colorée est créée par réaction sélective d'un sel de diazonium et de copulant en présence d'un générateur de base utilisé en tant que précurseur d'activateur de la réaction de copulation le générateur de base comprenant une partie basique et une partie acide, la partie acide étant un groupement carboxy-2 carboxamide, le procédé étant caractérisé en ce que la partie basique du générateur de base est constituée, selon la revendication 1, par un cation alcalin ou alcalino-terreux ou par un cation tétraalkylammonium quaternaire.

12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que le générateur de base est un composé de formule générale (I) défini dans l'une des revendications 2 à 10.

Claims

1. Diazotype materials which can be developed by heat and of which the sensitive layer contains a base generator as an activator precursor for the coupling reaction generating a coloured trace from a diazonium salt and a coupler, the base generator comprising a basic part and an acid part, and the acid part being a 2-carboxycarboxamide group, the diazotype materials being characterised in that the basic part of the base generator consists of an alkali metal cation or alkaline earth metal cation or a quaternary tetraalkylammonium cation.

2. Diazotype materials according to Claim 1, characterised in that the base generator is a compound of the general formule (I) :



in which the various symbols represent the following :

R₁, R₂, R₃ and R₄ : a hydrogen atom, a halogen atom or an alkyl or halogenoalkyl, alkoxy, alkoxy-carbonyl, hydroxyl, carbamoyl or carboxamide group, it being possible for the groups R₁ and/or R₂ to form, with the groups R₃ and/or R₄, a valence bond and/or a divalent group forming, with the two carbon atoms to which the groups R₁ (or R₂) and R₃ (or R₄) are attached, a group (L) which can optionally contain another 2-carboxycarboxamide group, and the group (L) being cyclic or polycyclic or alternatively consisting of a combination of several cyclic groups joined to one another by a valence bond, a hetero-atom or a methylene or carboxyl group,

r : an integer equal, to 1 or 2,

p : an integer equal to 1 or 2 and representing the valency of the symbol R,

R : a valence bond or one of the following radicals :

a) a monovalent radical consisting of a hydrogen atom, a group —CONHR₅ or —CSNHR₅, R₅ being a hydrogen atom or an alkyl radical, a saturated or unsaturated, aliphatic or cycloaliphatic hydrocarbon radical or an aromatic radical, these various radicals being substituted by optionally halogenated alkyl groups, by halogen atoms, by carboxyl or nitro groups or by urea, thiourea or hydroxyl groups, or

b) a divalent alkylene, cycloalkylene or phenylene radical or a combination of alkylene or phenylene groups joined to one another by a hetero-atom or a group



R₅ representing a hydrogen atom or an alkyl group,

M : an alkali metal cation or alkaline earth metal cation of valency q or a quaternary tetraalkylammonium cation, and

n : an integer equal to 1 or 2 and such that the overall ionic charge on the base generator is zero.

3. Diazotype materials according to one of Claims 1 and 2, characterised in that the base generator is a compound of the general formula (I) in which the various symbols represent the following :

R₁, R₂, R₃ and R₄ : a hydrogen atom, a chlorine atom or an alkyl or alkoxy group having from 1 to 4 carbon atoms, two of the groups R₁, R₂, R₃ and R₄ consisting of hydrogen atoms, it being possible for the groups R₁ and/or R₂ to form, with the groups R₃ and/or R₄, a valence bond and/or a divalent group forming, with the two carbon atoms to which the groups R₁ (or R₂) and R₃ (or R₄) are attached, a group (L) which can contain another 2-carboxycarboxamide group, and the group (L) being chosen from amongst the following cyclic or polycyclic groups :

a saturated or unsaturated cycloaliphatic radical having from 4 to 6 nuclear carbon atoms and optionally substituted by alkyl groups, halogen atoms or COOH or NO₂ groups,

a phenyl or naphthalene radical optionally substituted by alkyl groups, halogen atoms or COOH or NO₂ groups,

a saturated, unsaturated or aromatic heterocyclic group having 4 to 6 atoms in the ring, including a heteroatom,

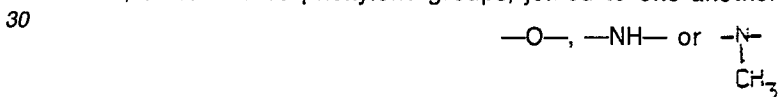
a saturated or unsaturated cycloaliphatic polycyclic radical or a heterocyclic polycyclic radical containing from 4 to 11 atoms, and

a combination of two saturated or unsaturated cycloaliphatic groups having from 4 to 6 nuclear carbon atoms, or of two phenyl groups, joined to one another by a valence bond, an oxygen atom, a group NH or a carbonyl group,

R : a valence bond or one of the following radicals :

a) a monovalent radical consisting of a hydrogen atom, a group —CONH₂ or CSNH₂, an alkyl or alkenyl radical having from 1 to 4 carbon atoms and optionally substituted by halogen atoms, a phenyl radical which can be substituted by halogen atoms or by alkyl radicals which are themselves optionally halogenated, or a cyclohexyl or cyclopentyl radical, or

b) a divalent alkylene radical having at most 6 carbon atoms or a divalent cyclohexylene, cyclopentylene or phenylene radical, or a combination of 2 to 10 alkylene groups having at most 6 carbon atoms, or of 2 to 10 phenylene groups, joined to one another by



and

M : an alkali metal cation or alkaline earth metal cation or a quaternary tetraalkylammonium cation, each alkyl group having from 1 to 8 carbon atoms.

4. Diazotype materials according to one of the preceding claims, characterised in that the base generator is a compound of the general formula (I) in which the various symbols represent the following :

R₁, R₂, R₃ and R₄ : a hydrogen atom, a chlorine atom or a methyl or methoxy group, two of the groups R₁, R₂, R₃ and R₄ consisting of hydrogen atoms, it being possible for the groups R₁ and/or R₂ to form, with the groups R₃ and/or R₄, a valence bond and/or a divalent group forming, with the two carbon atoms to which the groups R₁ (or R₂) and R₃ (or R₄) are attached, a group (L) which can contain a 2-carboxycarboxamide group, and the group (L) being chosen from amongst the following cyclic or polycyclic groups :

a saturated or unsaturated cycloaliphatic radical having from 4 to 6 nuclear carbon atoms and optionally substituted by a methyl radical, chlorine atoms or COOH or NO₂ groups ;

a phenyl group optionally substituted by a methyl radical, chlorine atoms or COOH or NO₂ groups ;

a saturated or unsaturated heterocyclic group having 4 to 6 atoms in the ring, including an oxygen or nitrogen hetero-atom ;

a saturated or unsaturated cycloaliphatic polycyclic radical or a heterocyclic polycyclic radical having from 4 to 11 atoms, including, if appropriate, an oxygen or nitrogen hetero-atom, and

a combination of two phenyl groups joined to one another by a valence bond, an oxygen atom, a group NH or a carbonyl group, and

R : a valence bond or one of the following radicals :

a) a monovalent radical consisting of a hydrogen atom, a group CONH₂, an alkyl radical having from 1 to 4 carbon atoms, a phenyl radical optionally substituted by halogen atoms or by methyl radicals which are themselves optionally halogenated, or a cyclohexyl or cyclopentyl radical, or

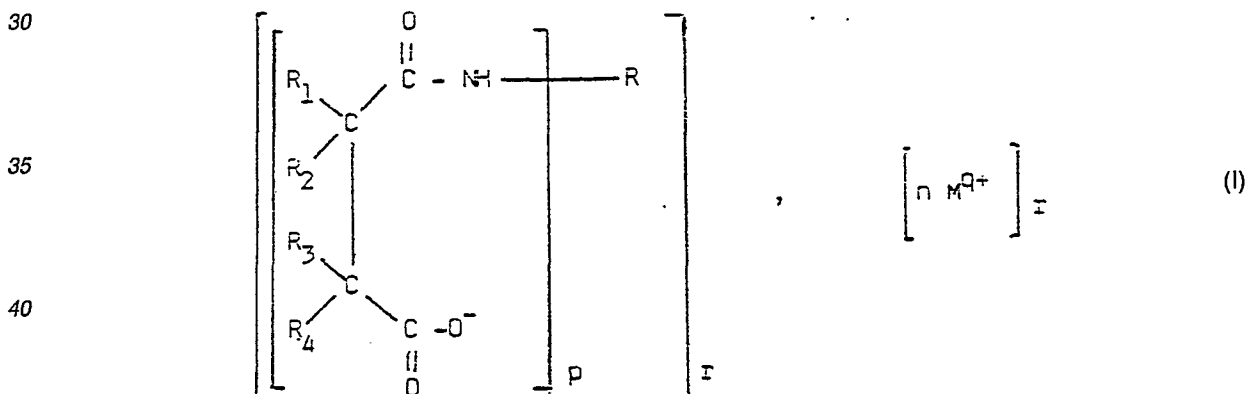
b) a divalent alkylene radical having at most 6 carbon atoms or a divalent cyclopentylene, cyclohexylene or phenylene radical, or a combination of 2 to 5 alkylene groups having at most 6 carbon atoms and joined to one another by an oxygen atom or a group



5. Diazotype materials according to one of the preceding claims, characterised in that the basic part is a sodium, potassium or lithium cation.
6. Diazotype materials according to one of the preceding claims, characterised in that the base generator is a compound derived from a phthalamic acid.
7. Diazotype materials according to one of Claims 1 to 5, characterised in that the base generator is a compound derived from a maleamic acid.
8. Diazotype materials according to one of Claims 1 to 5, characterised in that the base generator is a compound derived from a succinamic acid.
9. Diazotype materials according to one of Claims 1 to 5, characterised in that the base generator is a compound derived from a polyhydrophthalamic acid.
10. Two-component diazotype materials according to one of the preceding claims, of which the photosensitive layer contains a base generator, a diazonium salt and a coupler.
11. Diazo copying process in which a coloured image is created by selectively reacting a diazonium salt with a coupler, characterised in that the diazotype materials used are the materials according to Claims 1 to 10.
12. Process according to claim 11 characterized in that the base generator is a compound of general formula (1) defined in one of claims 2 to 10.

20 Patentansprüche

1. Wärmeentwickelbare Diazomaterialien, enthaltend in der empfindlichen Schicht einen Basenbildner als Aktivatorvorläufer der Kupplungsreaktion, die ausgehend von einem Diazoniumsalz und einem Kuppler, eine Farbspur bildet, wobei der Basenbildner einen basischen und einen sauren Teil umfaßt und der saure Teil eine Carboxy-2-carboxamidgruppe ist, dadurch gekennzeichnet, daß der basische Teil des Basenbildners durch ein Alkali-Erdalkali- oder quartäres Tetraalkylammoniumkation gebildet wird.
2. Diazomaterialien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Basenbildner eine Verbindung der allgemeinen Formel I



- 45 ist, worin die verschiedenen Symbole repräsentieren :
- R₁, R₂, R₃, R₄ : ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder eine Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, Hydroxyl-, Carbamoyl- oder Carboxamidgruppe ; die Reste R₁ und/oder R₂ können mit den Resten R₃ und/oder R₄ eine Valenzbindung und/oder einen zweiwertigen Rest darstellen, der mit den zwei Kohlenstoffatomen, an welche die Reste R₁ (oder R₂) und R₃ (oder R₄) gebunden sind, einen Rest (L) bildet, der gegebenenfalls eine andere Carboxy-2-carboxamidgruppe trägt, wobei der Rest (L) cyclisch oder polycyclisch ist oder durch eine Summe aus mehreren cyclischen Resten gebildet wird, die untereinander durch die Valenzbindung, eine Heteroatom oder eine Methylen- oder Carboxylgruppe verbunden sind ;
 - r : die ganze Zahl 1 oder 2 ;
 - p : die ganze Zahl 1 oder 2, entsprechend der Wertigkeit des Restes R ;
 - R : eine Valenzbindung oder einen der folgenden Reste :
- 50 a) einen einwertigen Rest, dargestellt durch ein Wasserstoffatom ; einen der Reste CONHR₅ oder CSNHR₅, worin R₅ ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest bedeutet ; einen aliphatischen oder cycloaliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest ; einen aromatischen Rest ; Reste dieser verschiedenen Arten, die durch gegebenenfalls halogenierte Alkylreste, Halogenatome, Carboxyl- oder Nitrogruppen oder noch durch Harnstoff-, Thioharnstoff- oder Hydroxylgruppen substituiert sind ;
- 65 b) einen zweiwertigen Alkylen-, Cycloalkylen- oder Phenylenrest oder eine Anzahl von Alkylen-

oder Phenylenresten, die durch ein Heteroatom oder den Rest bzw. die Gruppe



5

worin R_5 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest bedeutet, miteinander verbunden sind ;

— M : ein Kation mit der Wertigkeit q, ein Alkali-, Erdalkali- oder ein quartäres Tetraalkylammoniumkation ;

10 — n : die ganze Zahl 1 oder 2 derart, daß die gesamte Ionenladung des Basenbildners den Wert Null annimmt.

3. Diazomaterialien nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Basenbildner eine Verbindung der allgemeinen Formel I darstellt, in der die Symbole folgendes repräsentieren :

15 — R_1, R_2, R_3, R_4 : ein Wasserstoffatom, ein Chlor atom, einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei zwei der Reste R_1, R_2, R_3 und R_4 Wasserstoffatome darstellen ; die Reste R_1 und/oder R_2 können mit den Resten R_3 und/oder R_4 eine Valenzbindung und/oder einen zweiwertigen Rest bedeuten, der mit den beiden Kohlenstoffatomen, an welche die Reste R_1 (oder R_2) und R_3 (oder R_4) gebunden sind, einen Rest (L) bilden, der einen anderen Carboxy-2-carboxamidrest tragen kann, wobei der Rest (L) aus den folgenden cyclischen oder polycyclischen Resten ausgewählt ist :

20 — ein gesättigter oder nicht gesättigter cycloaliphatischer Rest, der im Kern 4 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist und gegebenenfalls durch Alkylreste, Halogenatome oder COOH- oder NO₂-Reste substituiert ist ;

— ein Phenyl- oder Naphthylrest, der gegebenenfalls durch Alkylreste, Halogenatome oder COOH- oder NO₂-Reste substituiert ist ;

25 — ein gesättigter, ungesättigter oder aromatischer heterocyclischer Rest mit 4 bis 6 Atomen im Ring, wovon eines ein Heteroatom ist ;

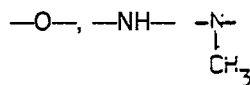
— ein polycyclischer, cycloaliphatischer, gesättigter oder ungesättigter oder heterocyclischer Rest mit 4 bis 11 Atomen ;

30 — eine Anzahl von zwei Cycloaliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Resten mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen im Kern oder einem Phenylrest, die durch eine Valenzbindung, ein Sauerstoffatom, einen NH-Rest oder einen Carbonylrest miteinander verbunden sind ;

— R : eine Valenzbindung oder einer der folgenden Reste :

a) ein einwertiger Rest, dargestellt durch ein Wasserstoffatom ; einer der Reste —CONH₂ oder 35 —CSNH₂ ; ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls substituiert durch Halogenatome ; ein Phenylrest, der durch Halogenatome oder Alkylreste, die gegebenenfalls selbst halogeniert sind, substituiert ist ; ein Cyclohexyl- oder Cyclopentylrest ;

b) ein zweiwertiger Rest : ein Alkylrest mit höchstens 6 Kohlenstoffatomen, ein Cyclohexylen-, 40 Cyclopentylen-Phenylenrest, eine Anzahl von 2 bis 10 Alkylresten, die höchstens 6 Kohlenstoffatome aufweisen, oder ein Phenylenrest, wobei diese Reste durch



45

miteinander verbunden sind ;

— M : ein Alkali-, Erdalkali- oder quartäres Tetraalkylammoniumkation, worin jeder Alkylrest 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist.

50 4. Diazomaterialien nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Basenbildner eine Verbindung der allgemeinen Formel I darstellt, worin die verschiedenen Symbole repräsentieren :

55 — R_1, R_2, R_3, R_4 : ein Wasserstoffatom, ein Chlor atom, ein Methyl- oder Methoxygruppe, wobei zwei der Reste R_1, R_2, R_3 und R_4 Wasserstoffatome darstellen ; die Reste R_1 und/oder R_2 können mit den Resten R_3 und/oder R_4 eine Valenzbindung und/oder einen zweiwertigen Rest bilden, der mit den zwei Kohlenstoffatomen, an welche die Reste R_1 (oder R_2) und R_3 (oder R_4) gebunden sind, einen Rest (L) darstellt, der eine Carboxy-2-carboxamidgruppe tragen kann, wobei der Rest (L) aus den folgenden cyclischen oder polycyclischen Resten ausgewählt ist :

60 — ein gesättigter oder ungesättigter cycloaliphatischer Rest, der 4 bis 6 Kohlenstoffatome im Kern aufweist und gegebenenfalls durch eine Methylgruppe, Chloratome oder COOH- oder NO₂-Reste substituiert ist ;

— ein Phenylrest, der gegebenenfalls durch einen Methylrest, Chloratome oder COOH- oder NO₂-Reste substituiert ist ;

65 — ein gesättigter oder ungesättigter heterocyclischer Rest mit 4 bis 6 Atomen im Ring und einem Sauerstoff- oder Stickstoffheteroatom ;

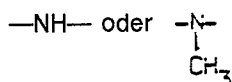
— ein polycyclischer, cycloaliphatischer, gesättigter oder ungesättigter oder heterocyclischer Rest mit 4 bis 11 Atomen und gegebenenfalls einem Sauerstoff- oder Stickstoffheteroatom ;

— eine Anzahl von zwei Phenylgruppen, die durch eine Valenzbindung, ein Sauerstoffatom, eine NH-Gruppe oder eine Carbonylgruppe miteinander verbunden sind ;

5 R : eine Valenzbindung oder einer der folgenden Reste :

a) ein einwertiger Rest, dargestellt durch ein Wasserstoffatom ; einem CONH₂-Rest ; einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest, der gegebenenfalls durch Halogenatome oder durch Methylradikale, die gegebenenfalls selbst halogeniert sind, substituiert ist ; ein Cyclohexyl- oder
10 Cyclopentylrest ;

b) ein zweiwertiger Alkylrest mit höchstens 6 Kohlenstoffatomen, eine Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenylgruppe, eine Anzahl von 2 bis 5 Alkylresten, die höchstens 6 Kohlenstoffatome aufweisen und durch ein Sauerstoffatom oder einen der Reste
15



20 miteinander verbunden sind ;

— M : ein Alkali-, Erdalkali- oder quartäres Tetraalkylammoniumkation, worin jeder Alkylrest 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist.

5. Diazomaterialien nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der basische Teil ein Natrium-, Kalium- oder Lithiumkation ist.

25 6. Diazomaterialien nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Basenbildner eine von einer Phthalaminsäure abgeleitete Verbindung ist.

7. Diazomaterialien nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Basenbildner eine von einer Maleinaminsäure abgeleitete Verbindung ist.

30 8. Diazomaterialien nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Basenbildner eine von einem Bernsteinsäureamin abgeleitete Verbindung ist.

9. Diazomaterialien nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Basenbildner eine von einer Polyhydrophthalaminsäure abgeleitete Verbindung ist.

10. Zwei Komponenten-Diazomaterialien nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin die lichtempfindliche Schicht einen Basenbildner, ein Diazoniumsalz und einen Kuppler umfaßt.

35 11. Diazo-Reproduktionsverfahren, bei dem ein Farbbild durch selektive Reaktion eines Diazoniumsalzes und eines Kupplers in Gegenwart eines Basenbildners erzeugt wird, der als Aktivatorvorläufer der Kupplungsreaktion eingesetzt wird, wobei der Basenbildner einen basischen Teil und einen sauren Teil umfaßt und der saure Teil eine Carboxy-2-carboxamidgruppe ist, dadurch gekennzeichnet, daß der basische Teil des Basenbildners gemäß Anspruch 1 durch ein Alkali-, Erdalkali- oder quartäres
40 Tetraalkylammoniumkation dargestellt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Basenbildner eine Verbindung der allgemeinen Formel I ist, die in einem der Ansprüche 2 bis 10 definiert ist.

45

50

55

60

65