



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **229 228 A1**

4(51) G 03 C 5/34
G 03 C 1/58

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C / 269 716 8

(22) 21.11.84

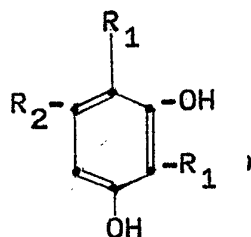
(44) 30.10.85

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

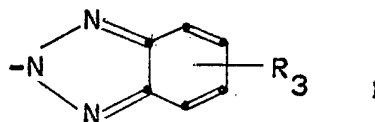
(72) Marx, Jörg, Dr. Dipl.-Chem.; Schubert, Angela, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Diazokopien

(57) Die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Diazokopien zu schaffen, mit dem ohne Beeinflussung des Spektralverhaltens des Diazotypiematerials Diazokopien mit verbesserter Lichtstabilität erhalten werden, wird gelöst, indem man bei der Herstellung von Diazokopien durch Belichten von lichtempfindlichen Diazotypiematerialien und Entwickeln mit einem basischem Medium, das Material in Gegenwart von Kupplern der allgemeinen Formel



in der
R₁ Wasserstoff



R₂ Wasserstoff, Hydroxy

R₃ Alkyl, Alkoxy, acylierte Aminogruppe, Halogen, Cyano, Aryl, Aralkyl;

bedeuten, und mindestens ein R₁ ein Benzotriazolrest ist, entwickelt.

Dr. Marx
Lab. SchubertInt.Cl.³: G 03 C 5/34
1/54

Verfahren zur Herstellung von Diazokopien

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufzeichnung von Informationen auf Diazokopien.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Bildfarbstoffe von Diazotypiematerialien sind durch Einwirkung von Sonnen- und Raumlicht, aber auch durch die Bestrahlung an Lesegeräten und Duplizier- bzw. Reprographieapparaturen einer erheblichen Belastung unterworfen. Deshalb ist auch außer Empfindlichkeit, Auflösungsvermögen, Kupplungsaktivität und Duplizier- bzw. Rückvergrößerungsfähigkeit, die Lichtstabilität der Bildfarbstoffe ein wesentlicher Parameter leistungsfähiger Diazosysteme. Im begrenzten Maße ist es möglich, die Ausbleichbeständigkeit der gebildeten Bildfarbstoffe durch geeignete Substitution an der Diazonium- und/oder Kupplerkomponente zu verbessern. So bewirkt die Einführung einer 4-Morpholingruppe anstatt der offenkettigen 4-Dialkylamingruppe in Diazoniumsalzen des Typs der monodiazierten substituierten 4-Phenylendiamine eine Verbesserung der Ausbleichbeständigkeit (DE-OS 1 068 556). Die Einführung einer stickstoffhaltigen Seitenkette am aromatischen Kupplergrundgerüst, wie beim 3-Oxyphenylbiguanidin (DE-PS 864 951, AT-PS 286 782) verbessert ebenfalls die Lichteichtheit der Bildfarbstoffe. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den

Diazosystemen Verbindungen zuzusetzen, die das Ausbleichen zurückdrängen. Verschiedenste Ausbleichinhibitoren sind bekannt, so sterisch gehinderte Phenole (DE-OS 1 772 881, GB-PS 1 231 270), N,N-Diarylalkylendiamine (DE-OS 1 797 322), 3-Anilinopyrazole (DD-WP 151 366), substituierte Piperazine (DD-WP 149 884) oder 4,4'-Dialkylaminodiphenylalkane (DD-WP 153 927). Aufwendige Synthesen oder die, bedingt durch die starke Basizität der Verbindungen notwendigen erhöhten Stabilisatorzusätze, begrenzen die Effektivität dieser Verfahrensweise. Weiterhin ist bekannt, die Stabilität der Azofarbstoffe durch Zusatz von Kupfer-(II)-salzen organischer Carbonsäuren zu verbessern (DD-WP 154 403). Die Salze bewirken jedoch teilweise eine Verschiebung der Absorptionsmaxima, so daß nach dem Entwickeln unerwünschte Farbänderungen auftreten.

Ziel der Erfindung

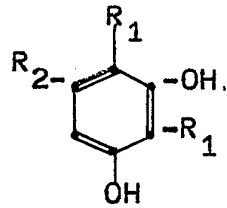
Ziel der Erfindung ist es, die Gebrauchseigenschaften von Diazotypiematerialien zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

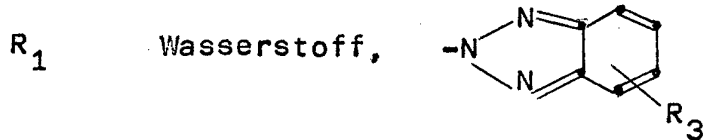
Die bekannten Lösungen zur Erhöhung der Lichtstabilität der Bildfarbstoffe von Diazotypiematerialien haben den Nachteil, daß die Wirkung der eingebrachten Inhibitoren nach einer bestimmten Zeit nachläßt bzw. eine unerwünschte Veränderung des Spektralverhaltens auftritt. Es ist deshalb Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Diazokopien zu schaffen, mit dem ohne Beeinflussung des Spektralverhaltens des Diazotypiematerials Diazokopien mit verbesserter Lichtstabilität erhalten werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem man beim Verfahren zur Herstellung von Diazokopien durch Belichten von lichtempfindlichen Diazotypiematerialien und Entwickeln mit einem basischem Medium, das Material in Gegenwart von Kupplern der allgemeinen Formel

der allgemeinen Formel



in der



R₂ Wasserstoff, Hydroxy

R₃ Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, acylierte Aminogruppe, Halogen, Cyano, Aryl, gegebenenfalls substituiert, Aralkyl, gegebenenfalls substituiert;

und mindestens ein R₁ ein Benzotriazolrest ist, bedeuten, entwickelt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen so durchgeführt, daß man ein übliches Zweikomponentendiazotypiematerial belichtet und entwickelt, wobei das Material einen oder mehrere erfindungsgemäße Kuppler enthält. Die Kuppler werden dabei zur Herstellung einer Diazotypiegießlösung mit einer oder mehreren Stabilisatorsäuren, einem oder mehreren Diazoniumsalzen, gegebenenfalls einem oder mehreren anderen Kupplern in einer Polymerlösung gelöst, vermischt und auf einer geeigneten Unterlage aufgetragen.

Es kann aber auch ein bekanntes Einkomponentendiazotypiematerial belichtet und mit einem basischem Medium, welches den erfindungsgemäßen Kuppler enthält, entwickelt werden. Zur Belichtung sind die in der Diazotypie üblichen Lichtquellen, wie z.B. Quecksilberdampfhochdrucklampen, Xenonbrenner, Iodlampen und Natriumdampflampen geeignet. Die Entwicklung kann im Trockenverfahren, wie z.B. durch trocknen Ammoniakdruck oder thermisch durch Zusätze, die bei Erwärmung Basen abspalten, im Feuchteverfahren

durch eine feuchte Ammoniakatmosphäre oder im Naßverfahren durch eine wäßrige Natriumcarbonat enthaltende Lösung eines Ammoniumsalzes erfolgen.

Beispiele für die erfindungsgemäßen Kuppler sind:

2,4-Di(2H-benzotriazol-2-yl)-1,3-dihydroxybenzen

2,4-Di(2H-benzotriazol-2-yl)-1,3,5-trihydroxybenzen

4(2H-benzotriazol-2-yl)-1,3-dihydroxybenzen

Als Diazoniumsalze eignen sich u.a. substituierte Benzendiazoniumsalze, vorzugsweise monodiazotierte substituierte 2- oder 4-Phenylendiamine, aber auch Diazoniumsalze höherer bzw. verbrückter Aromaten.

Stabilisatorsäuren können beispielsweise Zitronensäure, Weinsäure, Sulfosalicylsäure, 4-Toluensulfonsäure, Oxalsäure und Maleinsäure sein, als Bindemittel sind Cellulosederivate, Vinylpolymere, Copolymere aus Alkylacrylaten und Acrylsäure, Polyethylenoxide u.a. verwendbar.

Geeignete Trägermaterialien für die lichtempfindliche Schicht sind Polymerfolien, Papier, Transparentpapier, Glas oder Metall. Des weiteren kann das Material noch Weichmacher (Phthalsäuredialkylester), Antischleiermittel (Stilbenderivate) oder Entwicklungsbeschleuniger (Zinkchlorid), weitere Kuppler, wie Naphthole, 2-Hydroxy-3-naphthoesäureamide, Cyanessigsäureamide, Pyrazolone enthalten. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, Diazokopien mit erhöhter Lichtstabilität zu schaffen.

Ausführungsbeispiele

B e i s p i e l 1

Darstellung von 2,4-Di(2H-benzotriazol-2-yl)-1,3-dihydroxybenzen

Eine Lösung von 55 g (0,4 mol) o-Nitroanilin wird in 150 ml konzentrierter Salzsäure bei 0 °C mit einer Lösung von 28 g (0,4 mol) Natriumnitrit in 100 ml Wasser diazotiert. Die kalte

Lösung von o-Nitrobenzondiazoniumchlorid wird unter Rühren innerhalb einer Stunde in eine Lösung von 44 g (0,4 mol) Resorcin, 120 g (1,13 mol) Na_2CO_3 und 32 g (0,8 mol) NaOH in 600 ml Wasser bei 0 °C eingebracht. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden nachgerührt. Die Azoverbindung wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und anschließend zu 600 ml einer 2 n NaOH-Lösung hinzugefügt.

120 g (1,84 mol) Zinkpulver werden unter Rühren innerhalb von 1/2 Stunde in die Lösung der Azoverbindung eingebracht, anschließend gibt man mehrmals über eine Periode von einer Stunde 150 ml einer 40 %igen NaOH bei einer Badtemperatur von 50 °C zu.

Nach 16 Stunden stehen wird die Lösung filtriert und der Rückstand mit 10 %iger NaOH extrahiert. Das Filtrat und Extrakt werden in ein Eisbad gegossen und bei Temperaturen unter 10 °C mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Der erhaltene Niederschlag wird abgetrennt und mit Benzen extrahiert. Die Umkristallisation aus Chloroform ergibt weiße Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 210 - 212 °C.

Ausbeute 30 g = 46 % d. Th.

Analog Beispiel 1 werden die erfindungsgemäßen Kuppler dargestellt.

B e i s p i e l 2

In 1000 ml einer 10 %igen Celluloseacetatlösung in Methylenchlorid/Methanol wird ein Diazosystem, bestehend aus $4,5 \cdot 10^{-2}$ mol 2,5-Diethoxy-4-morpholinobenzondiazoniumtetrafluoroborat

$5,3 \cdot 10^{-2}$ mol 2,4-[Di(2H-benzotriazol-2-yl)]-1,3-dihydroxybenzen

$8 \cdot 10^{-2}$ mol 4-Toluensulfonsäure

gelöst und verrührt. Diese Gießlösung wird auf 10 - 15 m² Polyethylenterephthalatunterlage vergossen, wobei man nach Trocknung einen transparenten Film erhält. Man belichtet bildmäßig mit dem Licht einer Quecksilberhochdrucklampe und entwickelt in feuchter Ammoniak-Atmosphäre.

Man erhält ein orangerotes positives Abbild der Vorlage. Das Absorptionsmaximum des Bildfarbstoffes liegt bei 492 nm. Die Ausbleichrate am Xenotest nach 5-stündiger Belichtung beträgt nur 8 %.

B e i s p i e l 3

Stellt man Diazoschichten entsprechend Beispiel 2 her und ersetzt das Diazoniumsalz durch die in Tabelle 1 angegebenen, erhält man nach Belichten und Entwickeln folgende Ergebnisse: siehe Tabelle 1.

B e i s p i e l 4

In 100 ml. einer 8 %igen Polyvinylbutyrallösung in Aceton/Methylenchlorid wird ein Diazosystem folgender Zusammensetzung eingebracht und auf 0,8 bis 1m² substrierte Glasplatten vergossen:

$7,0 \cdot 10^{-3}$ mol 2,5-Dibutoxy-4-morpholinobenzendiazoniumtetrachlorozinkat

$8,5 \cdot 10^{-3}$ mol 2,4-Di(2H-benzotriazol-2-yl)-7-1,3,5-trihydroxybenzen

$1,0 \cdot 10^{-2}$ mol Sulfosalicylsäure

Man belichtet bildmäßig mit einer Quecksilberdampfhochdrucklampe und entwickelt in feuchter Ammoniak-Atmosphäre. Man erhält eine dunkelgelbe Kopie der Vorlage mit hoher Dichte auf transparentem Untergrund.

Das Absorptionsmaximum des Bildfarbstoffs beträgt 510 nm, Ausbleichrate am Xenotest nach 5-stündiger Belichtung beträgt nur 12,5 %, das ist eine Verbesserung der Lichteichtheit gegenüber Pyrazolonkupplern, die zu einem ähnlichen absorbierenden Bildfarbstoff reagieren von 80 bis 300 %.

B e i s p i e l 5

Entsprechend Beispiel 4 werden Diazomaterialien hergestellt, belichtet und entwickelt. Anstelle des 2,4-Di(2H-benzotriazol-2-yl)-7-1,3,5-trihydroxybenzen werden die in Tabelle 2 angegebenen Kuppler eingesetzt.

Zum Vergleich wurden anstelle der erfindungsgemäßen Kuppler Pyrazolone eingesetzt, diese Materialien weisen Ausbleichraten von 22,5 % auf.

T a b e l l e 2

Kuppler	λ_{max} Bildfarbstoffe	Ausbleichrate
2,4-Di(2H-benzotriazol-2-yl)-1,3-dihydroxybenzen	492 nm	6,8 %
2,4-Di(2H-4-Chlorbenzotriazol-2-yl)-1,3-dihydroxybenzen	498 nm	7,2 %
4(2H-benzotriazol-2-yl)-1,3-dihydroxybenzen	504 nm	20,5 %
2(2H-4-methylbenzotriazol-2-yl)-1,3,5-trihydroxybenzen	516 nm	18,5 %

B e i s p i e l 6

Einkomponentensystem

In 1000 ml einer 10 %igen Lösung von F-Cellit in Methanol/Methylchlorid werden 8,2 g 2,5-Diethoxy-4-morpholinobenzendiazonium-tetrachlorozinkat und 0,8 g 4-Toluensulfonsäure gelöst und mittels eines Schlitzgießers auf 15 m² substrierte transparente Unterlage aus Polyethylenterephthalat vergossen und getrocknet. Man erhält einen transparenten gelben Film.

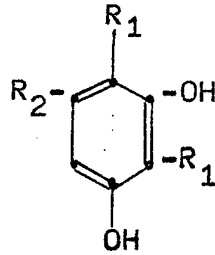
Nach bildmäßiger Belichtung hinter einer Quecksilbermittel-drucklampe wurde der Film in einer Lösung entwickelt, die folgende Zusammensetzung aufweist:

- 1000 ml Wasser
- 40 g Natriumcarbonat
- 15 g Ammoniumchlorid
- 25 g 4(2H-benzotriazol-2-yl)-1,3-dihydroxybenzen

Man erhält ein positives rotbraun auf farblos zeichnendes Abbild der Vorlage.

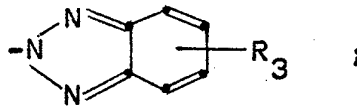
E r f i n d u n g s a n s p r u c h

1. Verfahren zur Herstellung von Diazokopien durch Belichten von lichtempfindlichen Diazotypiematerialien und Entwickeln mit einem basischem Medium, g e k e n n z e i c h - n e t d a d u r c h, daß man das Material in Gegenwart von Kupplern der allgemeinen Formel



in der

R₁ Wasserstoff



R₂ Wasserstoff, Hydroxy;

R₃ Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, acylierte Aminogruppe, Halogen, Cyano, Aryl, gegebenenfalls substituiert, Aralkyl, gegebenenfalls substituiert;

wobei mindestens ein R₁ ein Benzotriazolrest ist, bedeuten, entwickelt.

Hierzu 1 Seite Tabellen

Tabelle 1

Diazoniumsalz	λ_{\max} Bildfarbstoff	Ausbleichrate	Vergleich	
			Kuppler	Ausbleichrate
4-Diethylaminobenzendiazoniumtetrachlorozinkat	456 nm	7,5 %	Acetoacetanilid	28 %
4-Methoxybenzendiazoniumtetrafluoroborat	438 nm	6,2 %	2-Naphthol	16,5 %
4'-Diethylamino-4-cyanostilbendiazonium-4-tetrafluoroborat	510 nm	12,2 %	2-Naphthol	16 %
3-Methoxy-4-piperidinobenzendiazoniumtetrafluoroborat	455 nm	8,5 %	Acetoacetanilid	34 %

Zum Vergleich wurden anstelle des erfindungsgemäßen Kupplers, die angegebenen Kuppler eingesetzt. Das Vergleichsmaterial zeigt eine deutliche höhere Ausbleichrate.