

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 014 982
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80100807.9

51 Int. Cl.³: **G 03 C 1/58**
G 03 C 1/54

22 Anmeldetag: 18.02.80

30 Priorität: 26.02.79 DE 2907446

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.09.80 Patentblatt 80/18

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT NL SE

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
KALLE Niederlassung der Hoechst AG Patentabteilung
Postfach 3540
Rheingaustrasse 190 D-6200 Wiesbaden 1(DE)

72 Erfinder: **Frommeld, Hans-Dieter, Dr.**
Simrockstrasse 7A
D-6200 Wiesbaden(DE)

54 **Zweikomponenten-Diazotypiematerial.**

57 **Zweikomponenten-Diazotypiematerial aus einem Schichtträger und einer aufgetragenen, lichtempfindlichen Schicht, welche mindestens ein Benzoldiazoniumsalz und mindestens eine Kupplungskomponente enthält, wobei mindestens ein gegebenenfalls Aryl-substituiertes 2,5-Dialkoxy-4-mercaptobenzoldiazoniumsalz in Kombination mit einem substituierten 1-Hydroxynaphthalin -3,6-disulfonsäureamid vorhanden sind.**

EP 0 014 982 A2

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 79/K 005

- 1 -

Wiesbaden-Biebrich,
15. Februar 1980
WLK-Dr.S-cb

Zweikomponenten-Diazotypiematerial

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Zweikomponenten-Diazotypiematerial, bestehend aus einem Schichtträger und einer darauf aufgetragenen lichtempfindlichen Schicht aus mindestens einem lichtempfindlichen Diazoniumsalz und einem Kuppler. Zur Verwendung in Zweikomponenten-Diazotypiematerialien wurden bereits viele zu einem blauen Farbstoff kuppelnde Verbindungen beschrieben. Der wesentliche Teil bezieht sich auf 2-Hydroxy-naphthalinderivate, z. B. 2-Hydroxy-naphthalin-3-carbonsäureamide, die in Kombination mit p-Aminobenzoldiazoniumsalzen für Blau- und, in Kombination mit anderen Kupplern, für Schwarzeinstellungen technisch eingesetzt werden. Aus dem Landau-Bericht, 9-17, Seite 49 (1962), sind auch 1-Hydroxy-naphthalin-3,8-sulfonsäureamide als Blaukuppler bekannt, für die jedoch entweder keine technischen Angaben gemacht werden oder solche, die nicht auf eine besondere Eignung schließen lassen. So werden sie als lichtbeständig, langsam kuppelnd mit blaß-blauer oder, in Kombination mit einem speziellen p-Aminobenzoldiazoniumsalz (Blausalz), mit schön blauer Farbe sowie als stark basisch charakterisiert.

p-Aminobenzoldiazoniumsalze haben neben vielen Vorteilen auch einige gravierende Nachteile. So verfärbt sich bei der Aktenlagerung mit der Zeit der Hintergrund der Pausen, er vergilbt. Bei einer pH-Verschiebung, z. B. durch saure Dämpfe, verlieren die Farbstoffe ihren Kontrast und schlagen, ähnlich wie pH-Indikator-Farbstoffe, nach weinrot bis hellgelben Farbtönen um. Gerade bei den vielverwendeten, lichtempfindlichen p-Amino-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 -

benzoldiazoniumsalzen ist auch die thermische Stabilität begrenzt, was zu Kontrastverlusten bei der Lagerung von unbelichtetem Material führt.

- 5 Es ist auch bekannt (US-PS 2,286,701), vornehmlich für Einkomponenten-Diazotypiematerialien p-Mercapto-2,5-dialkoxy-benzoldiazoniumsalze zu verwenden. Aufgrund ihrer relativ hohen Kupplungsaktivität und der damit verbundenen unvorteilhaften Lagerfähigkeit, hat man sie lange Zeit als
- 10 für Zweikomponenten-Materialien nicht geeignet angesehen. Kürzlich wurden Zweikomponenten-Diazotypiematerialien mit p-Mercapto-2,5-dialkoxybenzoldiazoniumsalzen bekannt, welche mit Phenolen als Gelbkupplern und Resorcylsäure oder Resorcylsäureamiden als Rotbraunkupplern zu interessanten, kontrast-
- 15 reichen Braunmarken mit besonders aktenfestem, hellem Pausengrund führen. Es war bisher aber nicht möglich, auch entsprechende Blau- oder Schwarzmarken zu entwickeln. Die üblichen Blaukuppler bilden mit p-Mercaptobenzoldiazoniumsalzen nur rotviolette bis violettblaue Farbstoffe und nicht
- 20 die von den p-Aminobenzoldiazoniumsalzen her bekannten neutral blauen Farbtöne. Dabei ist die hohe Kupplungsaktivität und die Rotverschiebung der Farbstoffe typisch für p-Mercaptobenzoldiazoniumsalze.
- 25 Schwarzeinstellungen werden in der Diazotypie durch Mischen von zwei oder mehr Kupplern erreicht (Kosar, Light-Sensitive Systems, Wiley & Sons, New York (1965), Seite 303). Hierfür ist es in der Regel nötig, einen wenig rotstichigen Blaukuppler einzusetzen, dessen Kupplungsgeschwindigkeit in
- 30 einer ähnlichen Größenordnung liegt, wie die der beigemischten Gelb- und Braunkuppler.

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

Es zeigte sich, daß keines der bekannten 2-Hydroxy-naphthalin-Derivate für Schwarzeinstellungen mit p-Mercaptobenzoldiazoniumsalzen geeignet ist. Die vielverwendeten 2-Hydroxy-naphthalin-3-carbonsäureamide zum Beispiel kuppeln zu schnell
5 und bilden rotstichige Farbstoffe. Auch die als Kuppler bekannten 1-Hydroxy-naphthalin-Derivate, z. B. aus der DE-AS 10 68 555, kuppeln mit p-Mercaptobenzoldiazoniumsalzen zu weinroten Farbstoffen. Schließlich sind aus DE-AS 12 40 738 1-Hydroxy-4-alkyl-naphthalin-8-sulfonamid-Derivate als kontrastreiche Kuppler bekannt. Diese zeigen jedoch eine so
10 hohe Kupplungsaktivität, daß mit p-Mercaptobenzoldiazoniumsalzen keine lagerfähigen, stabilen Diazotypiematerialien hergestellt werden können. In der DE-AS 20 00 819 werden 1-Hydroxy-naphthalin-3-sulfonsäure-8-sulfonsäureamidderivate
15 als Blaukuppler, bevorzugt in Kombination mit p-Aminobenzoldiazoniumsalzen, beschrieben. In Kombination mit p-Mercaptobenzoldiazoniumsalzen bilden auch diese rotstichige, violette Farbstoffe, die weder für Blau- noch für Schwarzeinstellungen brauchbar sind. Aus DE-AS 12 29 844 sind 1-Hydroxy-naphthalin-
20 8-sulfonsäureamide, die weiter substituiert sein können, als Alkalispender in Diazotypiematerialien bekannt. Daß sie als Kuppler geeignet sind, läßt sich daraus keineswegs entnehmen. Streichlösungen mit den dort beschriebenen 1-Hydroxy-naphthalin-4,8-disulfonsäurediamiden dunkeln beim Stehen rasch
25 und sind wenig brauchbar. Ähnliches gilt für die in der DE-OS 17 72 697 beschriebenen 1-Hydroxy-naphthalin-4-sulfonsäure-8-sulfonamide.

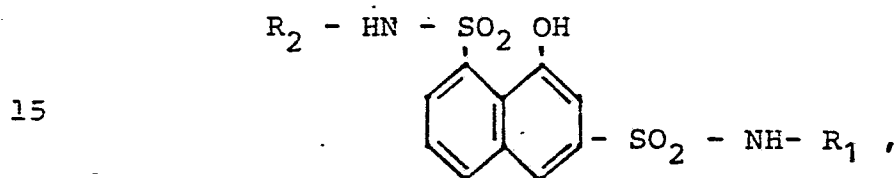
Aufgabe war es daher, Blaukuppler mit angepaßter Kupplungs-
30 aktivität zu finden, die mit p-Mercaptobenzoldiazoniumsalzen

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 4 -

neutral-blaue Farbstoffe bilden, welche aufgrund dieser Eigenschaften auch für Schwarzeinstellungen geeignet sind.

Gegenstand der Erfindung ist damit ein Zweikomponenten-
5 Diazotypiematerial, bestehend aus einem Schichtträger und einer darauf aufgebrachtten lichtempfindlichen Schicht, die als lichtempfindliche Komponente mindestens ein Benzoldiazoniumsalz und mindestens einen Kuppler enthält, gekennzeichnet durch die Kombination von mindestens einem 2,5-Dialkoxy-4-
10 mercaptobenzoldiazoniumsalz und mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel



20 worin R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl bedeuten, die weiter substituiert sein können.

Als Benzoldiazoniumsalz wird vorzugsweise ein 2,5-Dialkoxy-4-arylmercaptobenzoldiazoniumsalz, insbesondere 2,5-Diethoxy-4-p-tolylmercaptobenzoldiazoniumsalz eingesetzt, das in Form
25 seines Tetrafluorborats, Sulfats oder Chlorids als Doppelsalz, z. B. mit Zinkchlorid, Verwendung findet.

In der allgemeinen Formel bedeuten R_1 und R_2 vorzugsweise Alkyl oder Alkenyl, Aryl, Aralkyl oder Cycloalkyl mit bis zu
30 10 Kohlenstoffatomen, welche durch Alkyl oder Alkoxy mit

HOECHST. AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 5 -

bis zu 4 Kohlenstoffatomen, durch Carboxyl, durch Acyl
mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen, durch Phenoxyl, durch
Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, durch Hydroxyl
oder durch gegebenenfalls alkyl-substituiertes Amin sub-
5 stituiert sein können.

Ganz besonders bewährt haben sich Verbindungen nach der
allgemeinen Formel, in der R_1 ein gegebenenfalls substitu-
iertes Aryl und R_2 ein gegebenenfalls substituiertes Alkyl,
10 Alkenyl, Aralkyl oder Cycloalkyl darstellen..

Überraschenderweise wurde gefunden, daß gerade die erfin-
dungsgemäßen 1-Hydroxy-naphthalin-3,8-disulfonsäureamide
in Kombination mit den p-Mercaptobenzoldiazoniumsalzen
15 neutral-blaue Farbstoffe liefern. Außerdem wurde gefunden,
daß die Kupplungsgeschwindigkeit dieser Verbindungen in
ähnlicher Größenordnung liegt wie die von Phenol- oder
Resorcylsäurederivaten. Sie können damit in Kombination mit
diesen Kupplern vorteilhaft zu Schwarzeinstellungen heran-
20 gezogen werden.

Die Synthese dieser Verbindungen erfolgt über das Naphtho-
sulton-3-sulfochlorid, das in Friedländer, Fortschritte
der Teerfarbenfabrikation, Berlin (1923), Teil 13, Seite 1108,
25 beschrieben ist. Dieses setzt sich mit Ammoniak oder Aminen
zu 1-Hydroxy-naphthalin-3,8-disulfonsäureamiden um. Da die
3-ständige Sulfonsäurechlorid-Gruppe aber reaktionsfähiger
ist als die Sultongruppierung, können auch nacheinander Um-
setzungen mit zwei verschiedenen Aminen durchgeführt werden.
30 Zum Beispiel reagiert Naphthosulton-3-sulfochlorid bei

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 6 -

Raumtemperatur mit überschüssigem Anilin quantitativ zu Naphthosulton-3-sulfonsäureanilid, und dieses reagiert wiederum bei Raumtemperatur mit Methylamin rasch und quantitativ zu 1-Hydroxy-naphthalin-3-sulfonsäureanilid-
5 8-sulfonsäuremethyamid.

Von der Art der Reste R_1 und R_2 ist die Löslichkeit in wäßrigen oder organischen Lösungsmitteln stark abhängig. Einen gewissen Einfluß haben die Reste auch auf die Kupp-
10 lungsgeschwindigkeit und den Farbton. So kuppeln zum Beispiel die 1-Hydroxy-naphthalin-3,8-di-(alkyl, aralkyl, alkenyl oder cycloalkyl)-sulfonamide etwas schneller und sind rotstichiger als die 1-Hydroxy-naphthalin-3-arylsulfonamido-8-alkylsulfonamide. Noch grünstichiger sind die 1-Hydroxy-
15 naphthalin-3,8-di-(N-arylsulfonamide). Letztere sind weniger lichtbeständig und neigen etwas zur Lichtgilbung. Für Schwarz-einstellungen besonders geeignet sind 1-Hydroxy-naphthalin-3-arylsulfonamido-8-alkylsulfonamide wie 1-Hydroxy-naphthalin-3-p-tolylsulfonamido-8-n-butylsulfonamid.

20 Amine, die für die Umsetzung geeignet sind, sind neben Ammoniak Alkylamine, z. B. Methylamine, Ethylamin, n oder iso Propylamin, Butylamin, 2-Ethylhexylamin oder Dezylamin, Alkenylamine, z. B. Allylamin, Aralkylamine, z. B. Benzylamin,
25 Phenethylamin, Phenylbutylamin, Cycloalkylamine, z. B. Cyclohexylamin, Cyclooctylamin, 4-t-Butylcyclohexylamin, sowie Anilinderivate, die durch Amin, Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiert sein können, z. B. Toluidin, Xylidin, Difluor-
30 aminoacetophenon. Auch die aliphatischen Reste können ohne

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 7 -

Nachteil substituiert sein. Als preiswerte technische Amine bieten sich z. B. Ethanolamin, Hydroxypropylamin, Diethylaminoethylamin, Morpholinopropylamin, Pyrrolidinoethylamin, 4-Amino-(N-methylpyrrolidin), Piperidinobutylamin, Butoxypropylamin, Phenoxyethylamin oder Aminopropionsäure an.

Erfindungsgemäße Verbindungen sind beispielsweise der beigefügten Formelsammlung zu entnehmen.

- 10 Als Träger kann z. B. Papier oder Folie verwendet werden, wobei die Lichtpausschicht bevorzugt in einer Lackschicht aus Celluloseester, z. B. Celluloseacetobutyrat dispergiert wird.
- 15 Für Schwarzeinstellungen kommen zusätzlich einfache Phenol-derivate, z. B. 2-Hydroxydiphenyl, 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 2-Hydroxyethoxyphenol, 2-Hydroxybenzoesäureamid, 3,6-Dimethylphenol als Mannichbase oder Resorcylsäure mit ihren Derivaten, z. B. 2,4-Dihydroxybenzoesäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäureamid, 2,4-Dihydroxybenzoesäureethanolamid oder 2,4-Dihydroxybenzoesäureethylester in Betracht.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne den Erfindungsbereich hierauf zu begrenzen.

25

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

Beispiel 1

In je 100 ml einer Lösung aus

- | | | | |
|----|-----|----|--|
| 5 | 70 | g | Celluloseacetopropionat |
| | 680 | ml | Aceton |
| | 120 | ml | Methanol |
| | 120 | ml | Methylglykol |
| | 8 | g | Weinsäure |
| 10 | 2,4 | g | Borsäure |
| | 8 | g | 1-Hydroxy-naphthalin-3-sulfonsäure-p-toluidid-3-sulfonsäure-N-methylamid (Formel 14) |

werden in Form ihrer Doppelsalze mit Zinkchlorid

- 15
- a) 0,64 g p-Diethylaminobenzoldiazoniumchlorid
 - b) 0,80 g 3-Methyl-4-pyrrolidinobenzoldiazonium-chlorid
 - c) 0,88 g 2,5-Dibutoxy-4-morpholino-benzoldiazonium-chlorid
 - d) 0,80 g 2,5-Diethoxy-4-morpholino-benzoldiazonium-chlorid
 - e) 0,56 g 2,5-Diethoxy-4-p-tolylmercapto-benzoldiazonium-chlorid
 - f) 0,56 g 2,5-Diethoxy-4-carboxyethylmercapto-benzol-diazoniumchlorid
 - g) 0,52 g 2,5-Dimethoxy-4-p-tolylmercapto-benzol-diazoniumchlorid
- 20
- 25

30 gelöst. Die Lösungen werden auf Polyesterfolie mit einem

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 9 -

Naßgewicht von ca. 100 g/m^2 aufgebracht und getrocknet.

Die Diazomenge ist so bemessen, daß der Kontrast bei den verschiedenen Mustern etwa gleich hoch ist. Mit einem Macbeth Quantalog-Densitometer TD-205 mit Wratten 106

5 Filter wird die Dichte bei frischem (I) und bei zwei, vier und sieben (II, III, IV) Tagen im forcierten Lagertest bei 60°C (Hot Box) gealtertem Material nach der der Belichtung unter einer Vorlage folgenden Entwicklung mit Ammoniak
gemessen. Die in die folgende Tabelle aufgenommenen Werte
10 zeigen, daß der Dichteabfall bei den p-Mercaptobenzoldiazoniumsalzen sehr viel geringer ist als bei den p-Aminobenzoldiazoniumsalzen.

15		optische Dichte (I)	Abnahme der optischen Dichte		
			II	III	IV
	a)	1,54	16 %	26 %	38 %
	b)	1,55	44 %	67 %	79 %
	c)	1,54	19 %	34 %	46 %
20	d)	1,56	21 %	34 %	52 %
	e)	1,56	4 %	8 %	9 %
	f)	1,50	5 %	9 %	11 %
	g)	1,56	5 %	9 %	10 %

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 10 -

Beispiel 2

In je 100 ml einer Lösung aus

- 5 70 g Celluloseacetopropionat
 680 ml Aceton
 120 ml Methanol
 120 ml Methylglykol
 8 g Weinsäure
10 2,4 g Borsäure
 2,4 g Thioharnstoff
 4 g 2,5-Diethoxy-4-p-tolylmercapto-benzoldiazonium-
 chlorid (als Doppelsalz mit Zinkchlorid)

15 werden jeweils 0,4 g folgender Kupplersubstanzen gelöst:

- a) 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-toluidid (Naphthol AS-D)
b) 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-N-morpholinopropylamid
 (HCl-Salz)
20 c) 1-Hydroxy-naphthalin-3-sulfonsäureethanolamid
 (entsprechend DE-AS 10 68 555)
 d) 1-Hydroxy-naphthalin-3-sulfonsäure-8-sulfonsäure-
 amid (entsprechend DE-AS 20 00 819)
 e) 1-Hydroxy-naphthalin-3-sulfonsäure-8-sulfonsäure-
25 n-butylamid (entsprechend DE-AS 20 00 819)
 f) 1-Hydroxy-naphthalin-3,8-di(sulfonsäure-n-butylamid)
 (Formel 4)
 g) 1-Hydroxy-naphthalin-3-sulfonsäureanilid-8-sulfon-
 säurecyclohexylamid (Formel 8)
30 h) 1-Hydroxy-naphthalin-3,8-di(sulfonsäureanilid)
 (Formel 5)

H O C C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 11 -

i) 1-Hydroxy-naphthalin-3-sulfonsäureanilid-8-sulfonsäure- γ -methoxypropylamid (Formel 10)

Die Lösungen werden mit ca. 100 g Naßgewicht pro m² auf
5 Polyesterfolie aufgebracht und getrocknet. Dann werden die
Folien unter einem Stufenkeil belichtet und anschließend
mit Ammoniak entwickelt. Mit einem Hunterlab Color Difference-
Meter D 25 / D 28 mit Halogenlampe wird die Farbsättigung
im Durchlicht gemessen. Bei konstantem L (Farbtiefe) =
10 44,0 wird das Verhältnis von Blau (-b) und Rot (+a) rechnerisch ermittelt, das für ein reines Blau mit wenig Rotanteil möglichst hoch liegen soll. Im folgenden sind für die Versuche a) bis i) die Beschreibung des Farbtons und anschließend der -b/+a - Wert angegeben.

15

a)	violett	(1,78)
b)	violett	(1,64)
c)	weinrot	(0,61)
d)	violett	(1,81)
20 e)	violett	(2,05)
f)	blau mit leichtem Rotstich	(3,02)
g)	kobaltblau	(3,49)
h)	Berliner blau	(4,58)
i)	kobaltblau	(3,23)

25

Die erfindungsgemäßen Verbindungen ergeben wunschgemäße neutrale Blautöne. Beachtenswert ist, daß der Ersatz von einer Sulfonsäureamid- durch eine Sulfonsäureanilidgruppierung den Rotanteil im Farbstoff noch weiter reduziert.

30

HOECHST AKTIENGESellschaft
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 12 -

Beispiel 3

Es wird eine Stammlösung aus

- 5 80 ml wasser
- 700 ml Isopropanol
- 60 ml Ameisensäure
- 6 g 2-Mercaptobenzthiazol
- 6 g 2,4-Dihydroxybenzoesäureethanolamid
- 10 16 g 2,2'-Dihydroxydiphenyl
- 12 g Sulfosalicylsäure
- 8 g Weinsäure
- 2 g Borsäure
- 28 g 2,5-Diethoxy-4-p-tolylmercaptobenzoldiazonium-
- 15 chlorid als Zinkchloriddoppelsalz

bereitet, und zu je 85 ml dieser Lösung werden 0,25 g der folgenden Kuppler zugesetzt und gelöst:

- 20 a) 1-Hydroxy-naphthalin-4-methyl-8-sulfonsäure-N-n-butylamid (entsprechend DE-AS 12 40 738)
- b) 1-Hydroxy-naphthalin-4-sulfonsäureanilid-8-sulfonsäure-N-methylamid (entsprechend DE-AS 12 29 844)
- c) 1-Hydroxy-naphthalin-4,8-di(sulfonsäure-N-cyclo-
- 25 hexylamid)
- d) 1-Hydroxy-naphthalin-4-sulfonsäure-8-sulfonsäure-N-(ß-diethylaminoethylamid) (entsprechend DE-OS 17 72 697)
- e) 2-Hydroxy-naphthalin-4-sulfonsäure-8-sulfonsäure-
- 30 N-n-butylamid (entsprechend DE-AS 20 00 819)

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 13 -

- f) 1-Hydroxy-naphthalin-3-sulfonsäure-3',4'-dichlor-anilid-8-sulfonsäure-N-allylamid (Formel 15)
- g) 1-Hydroxy-naphthalin-3-sulfonsäure-p-anisidid-8-sulfonsäure-N-methylamid (Formel 13)
- 5 h) 1-Hydroxy-naphthalin-3-sulfonsäure-p-toluidid-8-sulfonsäure-N-methylamid (Formel 14)

Mit den Lösungen a) bis h) werden im ersten Fall sofort (A), im zweiten Fall nach 6 Stunden (B) und im dritten Fall nach 24 Stunden (C) je eine mit Celluloseacetopropionat lackierte Polyesterfolie beschichtet. Bereits die frischen Lösungen a - e sind erheblich dunkler als die Lösungen f - h und entsprechend ist der Pausengrund nach bilamäBiger Belichtung und Entwicklung bei den Materialien a - e von Anfang an dunkler. Nach in der Technik durchaus üblichem 6-stündigem Stehen (B) werden mit den 1-Hydroxy-naphthalin-4,8-Derivaten keine brauchbaren Lichtpausfolien mehr erhalten. Der Pausengrund ist deutlich dunkel.

20 Um dies in Zahlen auszudrücken, werden mit einem Hunterlab Modell D 25 die Helligkeit (L-Wert, maximal = 100) in Remission gemessen und in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

25 Lösung	a	b	c	d	e	f	g	h
nach A)	82,9	85,9	85,5	83,9	86,2	88,1	88,0	88,2
nach B)	74,2	81,5	80,4	69,2	75,6	87,8	86,7	86,9
nach C)	56,2	72,6	68,0	53,8	61,4	85,2	83,6	83,5

30

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 14 -

Ähnliche Ergebnisse zeigen auch Lagertests (55°C / 35 % rel. Luftfeuchte / 72 Stunden) mit den Materialien a - h, die mit der frischen Lösung hergestellt worden waren. Das Material a ist im Grund blau, die Materialien b - e blaugrau, und die Materialien f - h hell- bis leicht grau.

Nur die erfindungsgemäßen Materialien f - h sind bezüglich der Haltbarkeit und auch in bezug auf den Farbton als Schwarzmarken brauchbar.

Beispiel 4

Mit Celluloseacetobutyrat lackiertes Transparentpapier wird mit einer Lösung der folgenden Zusammensetzung beschichtet und getrocknet:

40	ml	Wasser
350	ml	Isopropanol
30	ml	Eisessig
10	g	Toluolsulfonsäure
1,5	g	1-Hydroxy-naphthalin-3-sulfonsäure-p-chlor-anilid-8-sulfonsäure-n-butylamid (Formel 17)
10	g	2,4-Dihydroxybenzoesäure
3	g	Brenzcatechinmonohydroxyethylether
3	g	2-Hydroxybenzoesäureamid
14	g	2,5-Diethoxy-4-p-tolylmercapto-benzoldiazonium-chlorid als Zinkchlorid-Doppelsalz

Nach bildmäßigem Belichten des fertigen Materials unter einer Bleistiftzeichnung auf Transparentpapier erhält man eine Kopie mit dunklen Linien auf hellgrauem Grund.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 15 -

Ähnlich gute Ergebnisse erzielt man mit 1-Hydroxy-naphthalin-3-sulfonsäureanilid-8-sulfonsäure-morpholino-propylamid (Formel 12) oder 1-Hydroxy-naphthalin-3,8-di(sulfonsäure-n-butylamid) (Formel 4).

5

10

15

- Formelsammlung -

20

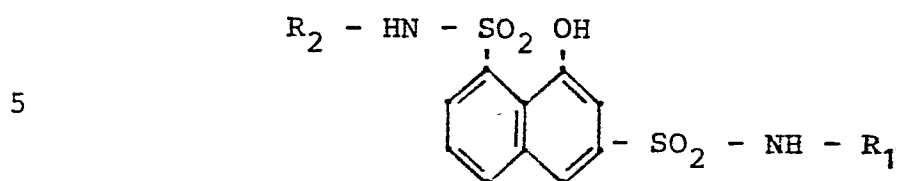
25

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 16 -

Formelsammlung



10	Nr.	R ₁	R ₂	Fp. (°C)
	1	H	H	248
	2	CH ₃	CH ₃	203
15	3			194
	4	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	157
20	5			212
	6		CH ₃	172
	7		n-C ₄ H ₉	158
25	8			201
	9		CH ₂ -CH ₂ -OH	173
30	10		CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃	175

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 17 -

Nr.	R ₁	R ₂	Fp. (°C)
5 11		CH ₂ -CH ₂ - 	nicht kristallin
12		CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N  O · HCl	155
13	 -OCH ₃	CH ₃	174
10 14	 -CH ₃	CH ₃	192
15 15	 -Cl Cl	CH ₂ -CH=CH ₂	148
15 16	 -Br	CH ₂ -CH ₂ -O- 	nicht kristallin
17	 -Cl	n-C ₄ H ₉	168
20		-----	

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

Hoe 79/K 005

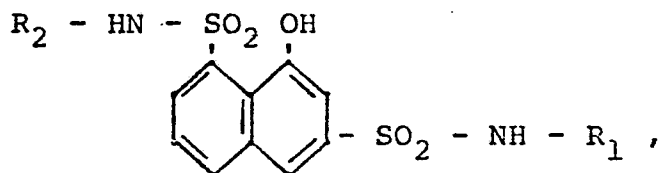
- 18 -

15. Februar 1980
WLK-Dr.S-cb

Patentansprüche

1. Zweikomponenten-Diazotypiematerial, bestehend aus einem Schichtträger und einer darauf aufgetragenen lichtempfindlichen Schicht, die als lichtempfindliche Komponente mindestens ein Benzoldiazoniumsalz und mindestens einen Kuppler enthält, gekennzeichnet durch die Kombination von mindestens einem 2,5-Dialkoxy-4-mercaptobenzoldiazoniumsalz und mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel

10



15

worin R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl bedeuten, die weiter substituiert sein können.

20

2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Benzoldiazoniumsalz ein 2,5-Dialkoxy-4-arylmercaptobenzoldiazoniumsalz enthält.

- 25 3. Material nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Benzoldiazoniumsalz 2,5-Diethoxy-4-p-tolylmercaptobenzoldiazoniumsalz enthält.

4. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
30 R_1 und R_2 Alkyl oder Alkenyl, Aryl, Aralkyl oder Cycloalkyl

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 19 -

mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen darstellen.

5. Material nach Ansprüchen 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 und R_2 durch Alkyl oder Alkoxyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, durch Carboxyl, durch Acyl mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen, durch Phenoxy, durch Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, durch Hydroxyl oder durch gegebenenfalls alkylsubstituiertes Amin substituiert sind.

10 6. Material nach Ansprüchen 1, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 ein gegebenenfalls substituiertes Aryl und R_2 ein gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aralkyl oder Cycloalkyl darstellen.

15 7. Material nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 einen Phenylrest und R_2 einen Butylrest darstellen.

8. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich mindestens ein Phenolderivat, Resorcylsäure und/
20 oder Resorcylsäurederivate in der lichtempfindlichen Schicht vorhanden sind.

25

30