

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 028 003**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift:
21.12.83

(51) Int. Cl.³: **G 03 C 1/60**, **G 03 C 1/52**,
G 03 C 1/54

(21) Anmeldenummer: **80106437.9**

(22) Anmeldetag: **22.10.80**

(54) **Diazverbindungen enthaltendes Aufzeichnungsmaterial mit einer Filterschicht und Verfahren zur Herstellung desselben.**

(30) Priorität: **29.10.79 DE 2943632**

(73) Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**,
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.05.81 Patentblatt 81/18

(72) Erfinder: **Scheler, Siegfried, Dr., Stormstrasse 5,**
D-6200 Wiesbaden (DE)
Erfinder: **Thoes, Klaus, Dr., Erbsenacker 15,**
D-6200 Wiesbaden (DE)

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.12.83 Patentblatt 83/51

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
DE - A - 2 343 561

EP 0 028 003 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Diazoverbindungen enthaltendes Aufzeichnungsmaterial mit einer Filterschicht und Verfahren zur Herstellung desselben

Die Erfindung betrifft ein Diazoverbindungen enthaltendes Aufzeichnungsmaterial, insbesondere einen Mikrofilm, aus einem für sichtbare Strahlung mindestens teilweise durchlässigen Schichtträger, einer lichtempfindlichen Schicht auf der einen und einer im langwelligen UV- und im kurzwelligen, sichtbaren Spektralbereich absorbierenden Filterschicht auf der anderen Seite des Schichtträgers und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Aufzeichnungsmaterialien der genannten Art erlangen ihrer vorzüglichen Eigenschaften wegen immer mehr an Bedeutung. Sie werden für die verschiedenen Anwendungsgebiete speziell ausgerüstet und erlauben als entscheidenden Vorteil eine erhebliche Verdichtung von Informationen zum Beispiel in Archiven, in der Industrie und in der Verwaltung.

Man kann in der Regel von Duplikaten, die zum Beispiel vom Silberoriginal erstellt werden, beliebig viele weitere Kopien anfertigen. Diese Eigenschaft ist in vielen Fällen wünschenswert und von großem Nutzen. Wo jedoch etwa von einem urheberrechtlich geschützten Original Kopien nur als Lese- oder Arbeitskopien angefertigt und verkauft werden, ist die Weiterduplizierfähigkeit dieser Kopien nachteilig. Lesekopien für den Marktsektor »Micropublishing« sollten deshalb so beschaffen sein, daß keine weiteren Kopien, sogenannte »Raubkopien«, angefertigt werden können.

Vorschläge zur Herstellung von Filmmaterialien mit kopiersicheren Eigenschaften sind bekannt. So kann man zum Beispiel mit Hilfe einer lichtstreuenden Schicht (DE-B-1 915 210) oder mit Hilfe einer lichtabsorbierenden Schicht (DE-C-671 641, DE-A-2 344 089), das Anfertigen von weiteren Kopien im Durchlichtverfahren unmöglich machen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß lichtstreuende Schichten nur unter großem technischem Aufwand hergestellt werden können und selbst dann nur bei relativ großer Schichtdicke wirksam sind. Damit ist aber der Vorteil dünner Materialien als Voraussetzung für große Informationsdichte verloren. Die Verwendung von lichtabsorbierenden Materialien erfolgt entweder eingearbeitet in den Schichtträger oder getrennt in einzelner Schicht, wobei man solche Stoffe einbaut, die im Empfindlichkeitsbereich der bekannten Diazoverbindungen lichtundurchlässig sind. Die Einarbeitung dieser Stoffe in den Schichtträger ist bei dessen Herstellung nachteilig, da dies nur unter speziellen Verfahrensbedingungen erfolgen kann, was zum Beispiel nur bei Produktion großer Mengen überhaupt wirtschaftlich ist. So fallen bei einer späteren Extruderreinigung mehr oder minder gefärbte, unerwünscht große Mengen Polyestermasse als Abfall an. Andererseits treten bei Einarbeitung lichtabsorbierender Materialien in die lichtempfindliche Schicht Auflösungs- und Kontrastverluste ein.

Es ist im Prinzip auch möglich (US-A-4 080 208), die lichtabsorbierende Filterschicht zwischen Schichtträger und lichtempfindlicher Schicht anzuordnen. Lichtabsorbierende Schichten in dieser Anordnung sind aber nur dann geeignet, wenn die Rollneigung des Films nicht verstärkt wird. Außerdem muß man dafür Sorge tragen, daß ein Eindiffundieren des lichtabsorbierenden Materials in die lichtempfindliche Schicht vermieden wird. Es ist aus dieser Patentschrift auch bekannt, die lichtabsorbierende Filterschicht auf der Rückseite des Schichtträgers anzuordnen. Diese Schicht erfüllt aber nur dann ihre Aufgabe ausreichend, wenn sie nicht durch mechanische Behandlung oder Abwaschen mit Lösungsmitteln so leicht entfernt werden kann, daß danach das Aufzeichnungsmaterial ohne weiteres als Kopiervorlage verwendet werden kann. Daß man zunächst den lichtabsorbierenden Stoff aufträgt und dann die lichtempfindliche Schicht, ist der DE-C-671 641 zu entnehmen.

Es war deshalb Aufgabe der Erfindung, Diazoverbindungen enthaltende Aufzeichnungsmaterialien zusammen mit lichtabsorbierenden Stoffen zur Verfügung zu stellen, welche sich nicht zum Weiterkopieren eignen. Die Materialien sollten deshalb so beschaffen sein, daß die lichtabsorbierenden Stoffe nicht entfernbar sind. Sie sollten zum Beispiel von dem Schichtträger nicht mehr getrennt, oder nur unter teilweiser Zerstörung des Schichtträgers und unter Verminderung der beinhaltenden Information entfernbar sein.

Die Lösung dieser Aufgabe geht aus von einem Diazoverbindungen enthaltenden Aufzeichnungsmaterial, insbesondere einem Mikrofilm, aus einem für sichtbare Strahlung mindestens teilweise durchlässigen Schichtträger, einer lichtempfindlichen Schicht auf der einen und einer im langwelligen UV- und im kurzwelligen, sichtbaren Spektralbereich absorbierenden Filterschicht auf der anderen Seite des Schichtträgers, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Filterschicht ein in Aceton oder einem Isopropanol/Wasser-Gemisch unlösliches oder ein durch Vernetzung in diesen Lösungsmitteln weniger löslich gemachtes Polymer und mindestens einen mit den Bestandteilen des Polymers verträglichen Farbstoff mit einer Absorption im Bereich zwischen 360 nm und 500 nm enthält. Vorzugsweise enthält die Filterschicht einen gelben bis orangenen Farbstoff.

Hierdurch wird erreicht, daß ein Diazoverbindungen enthaltendes Aufzeichnungsmaterial erhältlich ist, welches, auch nach unerlaubter Handhabung, nicht weiter kopierbar ist. Außerdem bietet die Filterschicht die Möglichkeit, durch die Einarbeitung weiterer Zugschläge im gleichen Arbeitsgang die Eigenschaften des Films in wirtschaftlicher Weise vorteilhaft zu beeinflussen.

Als für sichtbare Strahlung mindestens teilweise durchlässige Schichtträger sind beispielsweise Celluloseester oder Polymere, Misch- oder Copolymere geeignet, die aus der Schmelze zu transparenten Folien verarbeitet werden, wie zum Beispiel Polystyrol oder Polycarbonat. Als besonders vorteilhaft haben sich Folien aus Polyethylenterephthalat oder aus dessen Co- oder Mischpolymeren erwiesen, die im wesentlichen aufgrund ihrer optischen und mechanischen Eigenschaften ausgewählt werden.

Als lichtempfindliche Schichten dienen solche, die auf Basis von Diazoverbindungen aufgebaut sind. Vorzugsweise werden lichtempfindliche Schichten eingesetzt, die als lichtempfindliche Substanz mindestens eine Diazoniumverbindung und mindestens eine Kupplungskomponente enthalten.

Die im langwelligen UV- und kurzwelligen sichtbaren Spektralbereich absorbierende Filterschicht enthält als unlösliches Polymer modifizierte Terephthalsäureester zum Beispiel einen Terephthalsäurecopolyester mit einem Gehalt an Bisoxymethyl-bisphenol A, Isophthalsäure oder Neopentylglykol. Als durch Vernetzung in aggressiven Lösungsmitteln weniger löslich gemachte Polymere können solche eingesetzt werden mit geeigneten funktionellen Gruppen. So können zum Beispiel Celluloseester zusammen mit einem Härtungsmittel, wie Harnstoff- oder Melamin-Formaldehydharze, und einem Härtungsbeschleuniger, wie p-Toluolsulfonsäure, verwendet werden. Unter die durch Vernetzung weniger löslich gemachten Polymere sollen auch fallen Polyamide, Polyisocyanate, Formaldehydharze und geeignete Prepolymere.

Der mit den Bestandteilen des Polymers verträgliche Farbstoff ist gelb bis orange gefärbt. Er muß außer den geforderten spektralen Eigenschaften, wie Absorption im Bereich zwischen 360 und 500 nm und möglichst großer Lichtstabilität, im Lacklösungsmittel löslich und ausreichend wärmestabil sein. Er darf weder vor noch nach dem Kopiervorgang aus der Filterschicht infolge Ausschwitzens austreten oder sublimieren, noch sich infolge Abklatschens auf die Oberfläche andere Filmmaterialien übertragen lassen. In dieser Hinsicht sind chemische Verbindungen aus dem geeigneten Farbstoff und dem eingesetzten Polymer von Vorteil. Im Falle der Auftragung durch Coextrusion oder aus der Schmelze muß der Farbstoff ebenfalls neben den geforderten spektralen Eigenschaften bei den üblichen hohen Temperaturen mit dem Polymer gut verträglich und so wärmestabil sein, daß er bei der extremen Beanspruchung seine spektralen Eigenschaften nicht verändert.

Gut geeignete Farbstoffe sind zum Beispiel Mono- und Bis-Azofarbstoffe wie Sudangelfb GGN (C. I. Solvent Yellow 56), soweit sie die geforderten Löslichkeitskriterien, wie Löslichkeit zum Beispiel in Alkoholen, Ketonen und/oder Äthern, bzw. die geforderten Verträglichkeitskriterien erfüllen.

Eine auf der Rückseite des Schichtträgers

aufgebrachte Schicht kann ferner übliche Zuschläge wie feinteiliges Schlupfmittel oder handelsübliche Antistatika enthalten. Die erfindungsgemäße Filterschicht erfüllt damit ohne zusätzliche weitere Arbeitsschritte weitere, wichtige anwendungstechnische Anforderungen.

Will man vermeiden, daß der Farbton einer aufgedruckten Titelleiste durch die Filterschicht beeinflusst wird, ist es notwendig, die Schicht nur auf die Fläche anzutragen, die später nicht mit der Titelleiste bedruckt wird.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des Diazoverbindungen enthaltenden Aufzeichnungsmaterials, insbesondere eines Mikrofilms durch Aufbringen einer im langwelligen UV- und im kurzwelligen, sichtbaren Spektralbereich absorbierenden Filterschicht auf die eine Seite und durch Aufbringen aus Lösung und Trocknen einer lichtempfindlichen Schicht auf die andere Seite eines für sichtbare Strahlung mindestens teilweise durchlässigen Schichtträgers, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man auf den Schichtträger zuerst die Filterschicht aus einem in Aceton oder einem Isopropanol/Wasser-Gemisch unlöslichen oder aus einem durch Vernetzung in diesen Lösungsmitteln weniger löslich zu machenden Polymer und mindestens einem, mit den Bestandteilen des Polymers verträglichen Farbstoff mit einer Absorption im Bereich zwischen 360 nm und 500 nm aufbringt und härtet und anschließend den Schichtträger auf der anderen Seite mit der lichtempfindlichen Schicht versieht. Vorzugsweise bringt man die Filterschicht unter Verwendung einer haftvermittelnden Zwischenschicht mit Hilfe einer Lacklösung, die das durch Vernetzung weniger löslich zu machende Polymer zusammen mit dem Farbstoff enthält auf, trocknet und härtet anschließend.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial kann durch Koextrusion von Schichtträger und Filterschicht oder durch Schmelzbeschichtung auf den verstreckten oder unverstreckten Schichtträger hergestellt werden. Bei der Koextrusion wird aus einer Mehrschlitzdüse gleichzeitig das Schichtträgermaterial und das gefärbte Filterschichtmaterial koextrudiert und zusammengeführt. Dieses Verfahren ist deswegen von großem Vorteil, weil hierbei meistens keine zusätzliche, die Haftung verbessernde Zwischenschicht notwendig ist. Das Aufbringen nach der Schmelzbeschichtung erfolgt vorzugsweise auf den verstreckten Schichtträger.

Gegenüber der Einarbeitung in das Polymer des Schichtträgers bietet die Koextrusion oder die Schmelzbeschichtung den Vorteil, daß die Farbstoff enthaltende Schmelze gesondert, zum Beispiel auch über ein Farbmasterbatch, angesetzt werden kann. So können auch leichter schmelzbare oder besser mit dem Farbstoff mischbare Polymere angewendet werden, die aus Gründen mechanischer Festigkeit für die Herstellung von Filmträgermaterialien weniger geeignet sind. Da die Filterschicht nur sehr dünn

ist, gemessen an der Gesamtfolienstärke, läßt sich der Farbstoff auch wirtschaftlicher einarbeiten als bei einer Färbung des Schichtträgers. Weiterhin können der Zersetzlichkeit der Farbstoffe entgegenkommende Temperatur/Zeitverhältnisse für die dünne Schmelzschicht gewählt werden.

Die Beschichtung des Schichtträgers mit einem gefärbten Lack bedarf, wie schon ausgeführt, einer Haftzwischen-schicht, wie sie zum Beispiel in DE-B-1 694 534 beschrieben ist. Nach Aufbringen der Lacklösung wird getrocknet und infolge einer Wärmebehandlung die Filterschicht mit entsprechend substrierter Oberfläche des Schichtträgers untrennbar verbunden. Die Filterschicht ist zusätzlich durch die vernetzte Struktur weniger kratzempfindlich. Das Trockenschichtgewicht beträgt im allgemeinen 5 bis 20 g/m².

Die lichtabsorbierenden Filterschichten können, soweit sie als Lack verarbeitet werden, durch Drucken, Gießen oder andere bekannte Verfahren aufgetragen werden. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ist durch Erwärmung, Belichtung mit UV-Licht o. ä. dafür zu sorgen, daß die Filterschicht ausreichend gehärtet wird.

Bevorzugte Ausführungsform für Farbstoffe mit geringerer Wärmestabilität ist ihre Verwendung in einer gehärteten Filterschicht, die bei Bedarf vorteilhaft auch mit farbigen Titelleisten bedruckt werden kann. Während bei nicht gehärteten Filterschichten das Bedrucken infolge teilweiser oder vollständiger Auflösung der Lackschicht durch das Lösungsmittel der Druckfarbe schwierig sein kann, ist das Bedrucken gehärteter Filterschichten ohne verfahrenstechnische Schwierigkeiten wesentlich leichter möglich. Die Auswahl eines geeigneten Basisdrucksystems ist einfacher und unkritischer als bei ungehärteten Lackschichten.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

Eine 125 µm dicke, glasklare Folie aus Polyethylenterephthalat, die auf beiden Seiten mit einer Haftschrift versehen ist, wird mit Hilfe eines 10 cm breiten Ziehgießers von 0,15 mm Spaltweite einseitig mit gelb eingefärbten Klarlacken beschichtet. Die gelben Lackschichten werden jeweils 3 Minuten bei 100°C getrocknet und anschließend bis zu 5 Minuten durch Erwärmen nachgehärtet. Während der Trocknungs- und Härtungsphase liegen die beschichteten Film-muster auf einer Aluminiumplatte als ebene Unterlage. Die Trockenschichtgewichte betragen etwa 7 g/m².

Als Basislack dient eine 7%ige Lösung von Celluloseacetopropionat in einem Lösungsmittelgemisch aus Aceton, Methanol, n-Butanol und Ethylenglykolmonomethylether.

In 1000 g dieser Lacklösung werden 12,5 g

Sudangelb GGN (C. I. Solvent Yellow 56) aufgelöst. Dieser gelb eingefärbte Lack wird zur Herstellung des nicht vernetzten Gelbfolienmusters A als Vergleich verwendet.

Den vernetzbaren, gelb eingefärbten Lack erhält man aus dem nicht vernetzbaren Lack durch Hinzufügen von so viel Hexamethoxymethylmelamin, daß sich ein Verhältnis von Celluloseester zu Melaminharz von 9 : 1 einstellt. Als Härtungsbeschleuniger dient p-Toluolsulfonsäure. Mit diesem vernetzbaren, gelben Lack wird das Gelbfolienmuster B hergestellt.

Das hier verwendete Celluloseacetopropionat enthält 3,6% Acetylgruppen, 44,7% Propionylgruppen und 1,8% Hydroxylgruppen und hat als 20%ige Lösung in Aceton/Äthanol (72 : 8) eine Viskosität von 53–91 dPas.

Auf die Rückseiten der Gelbfolienmuster A und B wird mit einem Ziehgießer von 10 cm Breite und 0,15 mm Spaltweite eine lichtempfindliche Lösung folgender Zusammensetzung aufgebracht:

100 ml	Basislack
150 mg	5-Sulfosalicylsäure
400 mg	2-Hydroxy-3-naphthoesäure-N(2-methylphenyl)-amid
150 mg	Zinkchlorid
500 mg	2,5-Di-n-butoxy-4-morpholinobenzoldiazoniumfluorborat.

Nach erneuter Trocknung bei 110°C während 1–2 Minuten erhält man die lichtempfindlichen Gelbfolienmuster A 1 und B 1. Das Trockenschichtgewicht der lichtempfindlichen Schicht liegt bei 6–7 g/m².

Zur Herstellung der 1. Diazofilmgenerationen wird die lichtempfindliche Schicht der Gelbfolienmuster A 1 und B 1, wie in der Diazotypie üblich, unter einer transparenten Silberbildvorlage im Kontakt belichtet und dann die latente Diazofilmkopie in einer feuchten Ammoniakatmosphäre entwickelt. Belichtung und Entwicklung erfolgt in einem handelsüblichen »Diazomikrofilm-Dupliziergerät«. Man erhält kontrastreiche zweifarbige Kopien der Vorlage mit einem blauen Farbstoffbild auf der einen und einem orange-gelben Bilduntergrund auf der anderen Seite der Folie. Im Durchlicht betrachtet erscheinen die Bildteile der Kopien schwarz, der Bilduntergrund orangegelb. Von den erhaltenen Diazofilmkopien A 1 und B 1 ist die 2. Diazofilm-generation A 2 und B 2 nicht herzustellen, da eine Differenzierung von Bild- und Nichtbildstellen nicht mehr möglich ist. Die Diazofilmkopien A 1 und B 1 sind nicht duplizierbar.

Zur vergleichenden Prüfung des durch die Vernetzung der gelben Filterschicht erreichten technischen Fortschritts gegenüber einem Film-material mit einer bekannten, nicht vernetzten, löslichen gelben Filterschicht, wurde versucht, die Filterschicht der Diazofilmkopien A 1 und B 1, ohne die Bildschicht auf der anderen Folienseite zu zerstören und ohne die Folie selbst zu beschädigen, durch handelsübliche Lösungsmit-

tel abzulösen. Von den auf diese Weise behandelten Diazofilmkopien A 1 und B 1 sollte es dann möglich sein, die 2. Diazofilmgeneration herzustellen.

Die nicht vernetzte gelbe Filterschicht der Diazofilmkopie A 1 läßt sich mit einem zum Beispiel mit Aceton getränkten Wattebausch in wenigen Sekunden entfernen. Diejenigen Bildteile der Diazofilmkopie A 1, die der abgelösten Filterschicht auf der anderen Folienseite gegenüberliegen, sind wieder duplizierbar. Die Anfertigung der 2. Diazofilmgeneration A 2 ist durch das Entfernen der gelben Filterschicht möglich geworden.

Wird die vernetzte gelbe Filterschicht der Diazofilmkopie B 1 der gleichen Behandlung unterworfen, dann wird die Filterschicht in der gleichen Zeit deutlich weniger angegriffen. Die Anfertigung der 2. Diazofilmgeneration B 2 von der Diazofilmkopie B 1 ist deshalb mit erheblichen Informationsverlusten verbunden. Die praktische Auswertung der Diazofilmkopie B 2 ist deshalb praktisch nicht möglich.

Der Vergleichsversuch zeigt, daß durch eine gehärtete gelbe Filterschicht die Sicherheit eines nicht duplizierbaren Mikrofilms erheblich erhöht wird, selbst dann, wenn ein so aggressives Lösungsmittel wie Aceton zur Ablösung benutzt wird.

Beispiel 2

Zur Herstellung der Diazofilmkopie C 1 wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, verfahren, nur dient als Vernetzungskomponente für das Celluloseacetopropionat die gleiche Gewichtsmenge eines butylierten Harnstoff-Formaldehydharzes. Das verwendete Harnstoffharz ist ein handelsübliches Produkt mit einer Säurezahl von weniger als 3. Eine 65%ige Lösung dieses Harzes in Isobutanol besitzt bei 20°C eine Viskosität von 10–12 dPas.

Zur Prüfung wird erneut die Lösungsmittelresistenz der vernetzten gelben Filterschicht der Diazofilmkopie C 1 mit der nicht vernetzten gelben Filterschicht der Diazofilmkopie A 1 des Beispiels 1 verglichen. Als Lösungsmittel wird bei diesem Versuch ein Gemisch aus 80 Gewichtsteilen Isopropanol und 20 Gewichtsteilen Wasser verwendet. Anschließend wird ein Duplizierungsversuch durchgeführt.

Wie in Beispiel 1 zeigt sich auch hier die Überlegenheit der vernetzten gelben Filterschicht der Diazofilmkopie C 1 gegenüber der unernetzten der Diazofilmkopie A 1 sowohl bei der Lösungsmittelbehandlung als auch bei dem nachfolgenden Duplizierungsversuch. Während A 1 die bekannten Ergebnisse zeigt, ist die Diazofilmkopie C 1 nur mit deutlichen Informationsverlusten zu duplizieren. Das Anfertigen der 2. Diazofilmgeneration C 2 ist hier erheblich erschwert.

Beispiel 3

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, nur dient Dimethylgelb (C. I. Solvent Yellow 2) als Farbstoff für die gelbe Filterschicht. Zur Herstellung der gelb eingefärbten absorbierenden Filterschicht werden 8,75 g Dimethylgelb in 700 g Basislack gelöst.

Zur Prüfung wird die nicht vernetzte gelbe Filterschicht der Diazofilmkopie D 1 mit der vernetzten der Diazofilmkopie E 1 in bezug auf Lösungsmittelbeständigkeit und Generationsfähigkeit vergleichend geprüft. Als Lösungsmittel wird, wie im Beispiel 2 beschrieben, ein Gemisch aus 80 Gewichtsteilen Isopropanol und 20 Gewichtsteilen Wasser verwendet.

Die nicht vernetzte gelbe Filterschicht der Diazofilmkopie D 1 ist in der gleichen Zeit leichter zu entfernen als die vernetzte der Diazofilmkopie E 1. Die Duplizierfähigkeit der mit Lösungsmittel behandelten Diazofilmkopie E 1 ist schlechter als bei D 1. Die Herstellung der 2. Diazofilmgeneration E 2 ist deutlich erschwert gegenüber D 2.

Patentansprüche

1. Diazoverbindungen enthaltendes Aufzeichnungsmaterial, insbesondere ein Mikrofilm, aus einem für sichtbare Strahlung mindestens teilweise durchlässigen Schichtträger, einer lichtempfindlichen Schicht auf der einen und einer im langwelligen UV- und im kurzwelligen, sichtbaren Spektralbereich absorbierenden Filterschicht auf der anderen Seite des Schichtträgers, dadurch gekennzeichnet, daß die Filterschicht ein in Aceton oder einem Isopropanol/Wasser-Gemisch unlösliches oder ein durch Vernetzung in diesen Lösungsmitteln weniger löslich gemachtes Polymer und mindestens einen mit den Bestandteilen des Polymers verträglichen Farbstoff mit einer Absorption im Bereich zwischen 360 nm und 500 nm enthält.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Filterschicht einen gelben bis orangenen Farbstoff enthält.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Filterschicht mindestens einen Mono- und/oder Bis-Azofarbstoff enthält.

4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Filterschicht Sudangelb GGN (C. I. Solvent Yellow 56) enthält.

5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Filterschicht als unlösliches Polymer ein Terephthalsäurecopolymer enthält.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Filterschicht als durch Vernetzung weniger löslich gemachtes Polymer einen Celluloseester enthält.

7. Verfahren zur Herstellung eines Diazover-

bindungen enthaltenden Aufzeichnungsmaterials, insbesondere eines Mikrofilms, durch Aufbringen einer im langwelligen UV- und im kurzwelligen, sichtbaren Spektralbereich absorbierenden Filterschicht auf die eine Seite und durch Aufbringen aus Lösung und Trocknen einer lichtempfindlichen Schicht auf die andere Seite eines für sichtbare Strahlung mindestens teilweise durchlässigen Schichtträgers, dadurch gekennzeichnet, daß man auf den Schichtträger zuerst die Filterschicht aus einem in Aceton oder einem Isopropanol/Wasser-Gemisch unlöslichen oder aus einem durch Vernetzung in diesen Lösungsmitteln weniger löslich zu machenden Polymer und mindestens einem, mit den Bestandteilen des Polymers verträglichen Farbstoff mit einer Absorption im Bereich zwischen 360 nm und 500 nm aufbringt und härtet und anschließend den Schichtträger auf der anderen Seite mit der lichtempfindlichen Schicht versieht.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Filterschicht unter Verwendung einer haftvermittelnden Zwischenschicht mit Hilfe einer Lacklösung, die das durch Vernetzung weniger löslich zu machende Polymer zusammen mit dem Farbstoff enthält, aufbringt, trocknet und anschließend härtet.

Claims

1. A recording material containing diazo compounds, in particular a microfilm, comprising a layer support which is at least partially pervious to visible radiation, a light-sensitive layer arranged on one side of the layer support and a filter layer which absorbs light in the long-wave ultraviolet spectral range and in the short-wave visible spectral range and is arranged on the other side of the layer support, wherein the filter layer contains a polymer which is insoluble or has been rendered insoluble by crosslinking in acetone or an isopropanol/water mixture, and at least one dye which is compatible with the constituents of the polymer and absorbs light in the range between about 360 nm and about 500 nm.

2. A recording material as claimed in claim 1, wherein the filter layer contains a yellow to orange-coloured dye.

3. A recording material as claimed in claim 1 and claim 2, wherein the filter layer contains at least one mono- and/or bis-azo dye.

4. A recording material as claimed in claim 3, wherein the filter layer contains Sudan yellow GGN (C. I. Solvent Yellow 56).

5. A recording material as claimed in claim 1, wherein the filter layer contains a copolymer of terephthalic acid as the insoluble polymer.

6. A recording material as claimed in claim 1, wherein the filter layer contains a cellulose ester as the polymer which has been rendered less soluble by crosslinking.

7. A process for producing a recording material containing diazo compounds, in particu-

lar a microfilm, by applying a filter layer, which absorbs light in the long-wave ultraviolet spectral range and in the short-wave visible spectral range, to one side of a layer support which is at least partially pervious to visible radiation, and applying and subsequently drying a light-sensitive layer in the form of a solution to the other side of said layer support, wherein first the filter layer, comprised of a polymer which is insoluble in acetone or an isopropanol/water mixture or which is to be rendered less soluble in these solvents by crosslinking, and of at least one dye which is compatible with the constituents of the polymer and absorbs light in a range between 360 nm and 500 nm, is applied to the layer support and hardened, and then the light-sensitive layer is applied to the other side of the layer support.

8. A process as claimed in claim 7, wherein the filter layer is applied using an adhesion-promoting intermediate layer, in the form of a lacquer solution which contains the polymer which is to be rendered less soluble by crosslinking together with the dye, the filter layer being dried after application and subsequently hardened.

Revendications

1. Matériau d'enregistrement contenant des composés diazoïques, en particulier un microfilm, constitué d'un support de couche au moins partiellement transparent au rayonnement visible, d'une couche photosensible sur une des faces du support de couche et d'une couche filtrante absorbante dans le domaine spectral de l'UV de grande longueur d'onde et dans celui du visible de faible longueur d'onde sur l'autre face, caractérisé en ce que la couche filtrante contient un polymère insoluble dans l'acétone ou dans un mélange isopropanol/eau ou rendu moins soluble dans ces solvants par réticulation et au moins un colorant compatible avec les constituants du polymère, ayant une absorption dans le domaine de 360 nm à 500 nm.

2. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche filtrante contient un colorant jaune à orangé.

3. Matériau d'enregistrement selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la couche filtrante contient au moins un colorant mono- et/ou bis-azoïque.

4. Matériau d'enregistrement suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la couche filtrante contient du Jaune Soudan GGN (Solvent Yellow 56 du C. I.).

5. Matériau d'enregistrement suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la couche filtrante contient comme polymère insoluble un copolymère de l'acide téréphthalique.

6. Matériau d'enregistrement suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la couche filtrante contient, comme polymère rendu moins soluble par réticulation, un ester de cellulose.

7. Procédé de préparation d'un matériau

d'enregistrement contenant des composés diazoïques, en particulier un microfilm, par application d'une couche filtrante absorbant dans le domaine spectral de l'UV de grande longueur d'onde et dans celui du visible de courte longueur d'onde sur la première face, et par application en solution et séchage d'une couche photosensible sur l'autre face d'un support de couche au moins partiellement transparent au rayonnement visible, caractérisé en ce qu'on applique sur le support de couche d'abord la couche filtrante constituée d'un polymère insoluble dans l'acétone ou dans un mélange isopropanol/eau ou d'un polymère devant être

rendu moins soluble dans ces solvants par réticulation, et d'au moins un colorant compatible avec les constituants du polymère, ayant une absorption dans le domaine de 360 nm à 500 nm et on la durcit, puis on munit le support de couche, sur l'autre face, de la couche photosensible.

8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce qu'on applique la couche filtrante, en utilisant une couche intermédiaire favorisant l'adhérence à l'aide d'une solution de laque qui contient le polymère devant être rendu moins soluble par réticulation en même temps que le colorant, on la sèche puis on la durcit.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

7