

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
07.06.89

(51) Int. Cl.⁴ : **G 03 C 1/54**

(21) Anmeldenummer : **84102210.6**

(22) Anmeldetag : **02.03.84**

(54) **Zweikomponenten-Diazotypiematerial.**

(30) Priorität : **09.03.83 DE 3308395**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
19.09.84 Patentblatt 84/38

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenter-
teilung : **07.06.89 Patentblatt 89/23**

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

(56) Entgegenhaltungen :
EP--A-- 0 123 224
DD--A-- 156 740
DE--A-- 3 202 208
US--A-- 3 153 592
US--A-- 3 522 048

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

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

EP 0 118 846 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).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Zweikomponenten-Diazotypiematerial, bestehend aus einem Schichtträger und einer lichtempfindlichen Schicht aus mindestens einer Diazoniumverbindung, die sich von p-Phenylendiamin ableitet und in 4-Stellung einen basischen, heterocyclischen Rest und in 2- und 5-Stellung Ethergruppen trägt, Kupplungskomponente und saurem Stabilisator.

- 5 Zweikomponenten-Diazotypiematerialien aus einem Schichtträger mit lichtempfindlicher Schicht aus einer Diazoniumverbindung, Kupplungskomponente und saurem Stabilisator sind bekannt. Beim Belichten mit aktinischer Strahlung wird die Diazoniumverbindung an den vom Licht getroffenen Stellen zu farblosen, nicht kupplungsfähigen Verbindungen zersetzt. Die Entwicklung des Zweikomponenten-Diazotypiematerials wird gewöhnlich mit trockenem oder feuchtem Ammoniakgas erreicht. Hierbei wird
10 der saure Stabilisator neutralisiert und gleichzeitig durch pH-Wechsel in der lichtempfindlichen Schicht die Kupplungsreaktion an den vom Licht nicht getroffenen Stellen zwischen der dort verbliebenen Diazoniumverbindung und der Kupplungskomponente eingeleitet.

- Es ist auch bekannt, daß Diazoniumverbindungen, die sich vom p-Phenylendiamin ableiten und in 2- und 5-Stellung durch Ethergruppen substituiert sind, neben ihrer hohen Lichtempfindlichkeit im
15 Spektralbereich um 400 nm sich besonders durch ihre gute Stabilität und ihre für viele Anwendungen ausreichende Kupplungsaktivität auszeichnen. Außerdem kuppeln diese Diazoniumsalze mit vielen Kupplungskomponenten zu kräftigen und brillanten Azofarbstoffen hoher optischer Dichte. Besonders geeignet sind solche Verbindungen, die in 4-Stellung zur Diazoniumgruppe durch einen heterocyclischen Rest, etwa einen Morpholinrest, und in 2- und 5-Stellung durch Alkoxyreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen
20 substituiert sind. Diese Verbindungen sind leicht zugänglich, kuppeln z. B. mit Blaukomponenten zu kräftigen, leuchtend blauen Azofarbstoffen hoher visueller Dichte und photolysieren zu praktisch farblosen Zersetzungsprodukten. Solche Verbindungen sind zum Beispiel 4-N-Morpholino-benzoldiazoniumsalze, die in 2- und 5-Stellung durch eine Alkoxygruppe mit längeren Alkylresten, z. B. eine n-Propoxy-, iso-Propoxy-, n-Butoxy-, iso-Butoxy-, n-Pentyloxy-, iso-Pentyloxy-, Hexyloxy- und Cyclohexyloxygruppe, substituiert sind. Diese Verbindungen zeichnen sich gegenüber den 2,5-disubstituierten
25 Dimethoxy- und Diethoxy-Verbindungen noch zusätzlich durch eine höhere thermische Stabilität und eine höhere Kupplungsaktivität aus. Außerdem werden die Farbtöne der blauen Kupplungsfarbstoffe mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome des Alkoxyrestes von rotstichig nach grünstichig blau verschoben. Grünstichig blaue Azofarbstoffe ergeben in Kombination mit orangefarbenen und braunen
30 Azofarbstoffen neutral schwarze Farbtönungen und sind deshalb für Schwarzeinstellungen besonders gut geeignet.

- Stabilität und Kupplungsaktivität einer Diazoniumverbindung werden jedoch nicht nur vom Diazoniumsalz-Kation, sondern auch vom Diazoniumsalz-Anion beeinflusst. Bei den üblichen Sensibilisierungszubereitungen liegen die Diazoniumverbindungen als Salze anorganischer Säuren, z. B. Salzsäure,
35 Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borfluorwasserstoffsäure, Hexafluorphosphorsäure, oder als Diazoniumchlorid-Doppelsalze mit Zinkchlorid, Cadmiumchlorid und Zinntetrachlorid vor. Wegen ihrer guten Wasserlöslichkeit sind für wäßrige Sensibilisierungszubereitungen besonders die schwefelsauren Salze und die Zinkchlorid-Doppelsalze geeignet. Für organische Sensibilisierungszubereitungen werden insbesondere bei Diazoniumtetrafluorborate und die Diazonium-hexafluorphosphate verwendet. Ein
40 Nachteil der am häufigsten verwendeten Diazoniumchloride, -hydrogensulfate, -tetrafluorborate sowie der Diazoniumchlorid-Doppelsalze mit Zinkchlorid und Cadmiumchlorid ist ihre relativ geringe thermische Stabilität sowie ihre zu große Kupplungsaktivität. Zweikomponenten-Diazotypiematerial, das diese Diazoniumsalze in der lichtempfindlichen Schicht enthält, entwickelt in den meisten marktgängigen Dupliziergeräten ausreichend schnell, zeigt jedoch ein deutlich verminderte Lagerfähigkeit. Die Diazo-
45 niumhexafluorphosphate hingegen sind thermisch erheblich stabiler als die vorhergenannten Diazoniumsalze und Diazoniumchlorid-Doppelsalze, zeigen jedoch erhebliche Nachteile in ihrer Kupplungsaktivität. Zweikomponenten-Diazotypiematerial mit diesen Diazoniumhexafluorphosphaten ist sehr gut lagerfähig, entwickelt jedoch nur langsam, so daß die maximal erreichbare optische Dichte eines solchen Diazotypiematerials erst nach mehrmaliger Entwicklung erzielt wird. Eine geringe Entwicklungsfreudig-
50 keit ist jedoch für das übliche Duplizieren nicht akzeptabel.

- Ein Nachteil vieler heute in der Praxis verwendeter hochlichtempfindlicher Zweikomponenten-Diazotypiematerialien ist, daß diese Materialien nicht ausreichend lagerfähig oder in den Hochleistungs-Dupliziergeräten nicht ausreichend schnell zu entwickeln sind. Lagerfähigkeit und Entwicklungsfreudigkeit sind gegenläufig, so daß ein Zweikomponenten-Diazotypiematerial mit guter Lagerfähigkeit in der
55 Regel schlechter entwickelbar ist als ein solches mit einer geringen Lagerfähigkeit. Eine gute Lagerfähigkeit wird insbesondere dort gefordert, wo nur ein kleiner Kopienbedarf ist oder dort, wo die Lagerung bei extremen klimatischen Bedingungen erfolgt, zum Beispiel in feuchtwarmem tropischem Klima.

- Es war deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein hochlichtempfindliches Zweikomponenten-Diazotypiematerial zur Verfügung zu stellen, das trotz guter Lagerfähigkeit schnell und problemlos in den handelsüblichen Dupliziergeräten zu verarbeiten ist und sehr kontrastreiche Kopien mit farblosem Bilduntergrund liefert. Die Entwicklungsfreudigkeit und die Lagerfähigkeit eines Zweikomponenten-

Diazotypiematerials werden durch den sauren Stabilisator in der lichtempfindlichen Schicht und durch die Entwicklungsbedingungen und besonders durch die Kupplungsaktivität der Diazoniumverbindung und der Kupplungskomponente bestimmt. Die Kupplungsgeschwindigkeit einer Diazoniumverbindung wiederum wird bestimmt durch die chemische Konstitution des Diazoniumsalz-Kations und des Diazoniumsalz-Anions.

Die Lösung dieser Aufgabe geht aus von einem eingangs genannten Zweikomponenten-Diazotypiematerial, bestehend aus einem Schichtträger und einer lichtempfindlichen Schicht aus mindestens einer Diazoniumverbindung, die sich von p-Phenylendiamin ableitet und in 4-Stellung einen basischen, heterocyclischen Rest und in 2- und 5-Stellung Ethergruppen trägt, Kupplungskomponente und saurem Stabilisator, und sie ist dadurch gekennzeichnet, daß die Diazoniumverbindung als Benzol- bzw. Toluolsulfonat vorhanden ist. Als Toluolsulfonat kommt insbesondere das p-Toluolsulfonat in Frage.

Hierdurch wird ein Zweikomponenten-Diazotypiematerial geschaffen, das hochlichtempfindlich und, trotz seiner hohen Entwicklungsfreudigkeit, überraschenderweise auch hervorragend lagerfähig ist, sowohl unter trocken-warmen als auch unter feucht-warmen klimatischen Bedingungen. Es entwickelt zu brillanten Farbstoffen hoher optischer Dichte und zeigt keine durch die Photolysereaktion des Diazoniumsalz-Kations und durch die Anwesenheit des Diazoniumsalz-Anions bedingte unerwünschte Verfärbung des ausbelichteten und entwickelten Diazotypiematerial-Hintergrundes. Eine große Entwicklungsfreudigkeit ist besonders dort erwünscht, wo bei sehr hoher Dupliziergeschwindigkeit und/oder niedriger Entwicklungstemperatur ein großer Kopienbedarf anfällt.

Aus der US-PS 3 219 447 sind zur Herstellung von lichtempfindlichen Druckformen in organischen Lösungsmitteln lösliche Diazoniumsalze von organischen Sulfonsäuren bekannt. Für die Abscheidung von 4-N-Morpholino-2,5-diethoxy- und 4-N-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzoldiazoniumsalzen wird jedoch Alizarin-3-sulfosäure angegeben. Diese Salze sind in organischen Sensibilisierungszubereitungen gut und in wäßrigen nicht ausreichend löslich. Außerdem ist der ausbelichtete Grund eines solchen Materials gelb gefärbt, so daß ein Einsatz dieser Verbindungen für die Herstellung von Zweikomponenten-Diazotypiematerialien nicht in Betracht kommt.

Es werden auch zur Abscheidung von Polykondensationsprodukten aus speziellen Diazoniumverbindungen und methylenaktiven Verbindungen in der US-PS 3 849 392 eine große Anzahl aromatischer Sulfonsäuren genannt. Als Diazokomponente werden für diese Polykondensationsprodukte jedoch Verbindungen eingesetzt, die sich vom Diphenyl, Diphenylamin, Diphenylsulfid, Diphenyloxid und Diphenylenoxid ableiten. Auch diese Diazo-Polykondensate werden zur Herstellung von Zweikomponenten-Diazotypiematerial nicht eingesetzt.

Es wurde gefunden, daß nur die Diazonium-benzolsulfonate und -toluolsulfonate sowohl in wäßrigen als auch in organischen Sensibilisierungszubereitungen gut löslich und gleichzeitig auch thermisch stabil sind. Es war überraschend, daß zum Beispiel das 4-N-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzoldiazonium-mesitylensulfonat eine deutlich geringere thermische Stabilität besitzt als zum Beispiel das entsprechende und erfindungsgemäß verwendete strukturhomologe Toluolsulfonat. Die Diazoniumsalze des gleichen Diazonium-Kations mit Naphthalin-sulfonsäure, Sulfosalicylsäure und chlorierter Benzolsulfonsäure sind in wäßrigen Sensibilisierungszubereitungen nicht ausreichend löslich. Bei Verwendung der Naphthalin-sulfonate in Zweikomponenten-Diazotypiematerialien wird sogar mit zunehmender Lagerzeit eine Verfärbung des ausbelichteten Grundes beobachtet.

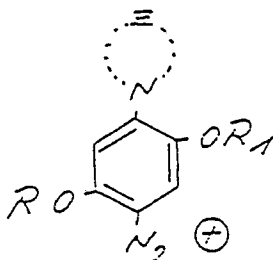
Aus der US-Patentschrift 3 552 048 sind p-Chlorbenzolsulfonate von Diazoniumsalzen bekannt, die in 4-Stellung zur Diazoniumgruppe durch einen heterocyclischen basischen Rest substituiert sind und zur Herstellung wärmeentwickelbarer Zweikomponenten-Diazotypiematerialien mit großer Verarbeitungsgeschwindigkeit geeignet sind. Diese Verbindungen sind thermisch gut stabil, lösen sich jedoch in wäßrigen Sensibilisierungszubereitungen nicht ausreichend.

Schließlich sind aus der DE-OS 32 02 208 Diazoniumsalze von Sulfonsäuren aromatischer Mono- und Dicarbonsäuren bekannt, die sich durch hohe Wärmebeständigkeit, geringe Entzündbarkeit und bessere Lagerfähigkeit der mit diesen Verbindungen hergestellten Diazotypiematerialien auszeichnen. Die Löslichkeit dieser Diazoniumsalze in den üblichen wäßrigen und organischen Sensibilisierungszubereitungen ist, trotz Verwendung von Lösungsvermittelnden Zusätzen, nicht völlig ausreichend. Es können deshalb nur Sensibilisierungszubereitungen mit geringer Diazokonzentration hergestellt werden. Dieser Nachteil führt zu erheblichen beschichtungstechnologischen Problemen.

Es war nach alledem keineswegs zu erwarten, daß aus der großen Anzahl von Diazoniumsalz-Anionen in Verbindung mit den bekannten Diazoniumsalz-Kationen lichtempfindliche Schichten zu erhalten sind, die sowohl aus wäßriger als auch aus organischer Lösung verarbeitet werden können und große Lichtempfindlichkeit, gute Entwickelbarkeit und gute Lagerfähigkeit bieten.

Als Diazoniumsalz-Kationen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden, kommen solche gemäß der allgemeinen Formel in Frage :

(Siehe Formel Seite 4 f.)



in welcher

R und R₁ gleich oder verschieden sind und Alkyl, Aralkyl, Alkoxyalkyl oder Cycloalkyl und Z zusammen mit dem Stickstoffatom, an das es gebunden ist, einen heterocyclischen, gegebenenfalls Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthaltenden 5- oder 6-gliedrigen Rest

R und R₁ sind vorzugsweise Alkylgruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und als heterocyclischer Rest dienen vorzugsweise gegebenenfalls substituierte Morpholino-, Piperidino-, Piperazino-, Pyrrolidino- und Thiomorpholinoreste.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind dementsprechend beispielsweise die folgenden Benzoldiazonium-toluol- bzw.-benzolsulfonate :

- 4-N-Piperidino-2,5-diethoxy-benzoldiazonium-p-toluolsulfonat,
- 4-N-Piperidino-2,5-dipropoxy-benzoldiazoniumbenzolsulfonat,
- 4-N-Piperidino-2,5-dibutoxy-benzoldiazonium-p-toluolsulfonat,
- 4-N-Piperidino-2,5-di(iso) pentyloxy-benzoldiazonium-benzolsulfonat,
- 4-N-Pyrrolidino-2,5-dipropoxy-benzoldiazonium-p-toluolsulfonat,
- 4-N-Pyrrolidino-2,5-dibutoxy-benzoldiazonium-benzolsulfonat,
- 4-N-Piperazino-2,5-di(iso) propoxy-benzoldiazonium-p-toluolsulfonat,
- 4-N(4'-N-Methyl) piperazino-2,5-dibutoxy-benzoldiazonium-p-toluolsulfonat,
- 4-N(4'-N-Acetyl) piperazino-2,5-dipropoxy-benzoldiazonium-p-toluolsulfonat,
- 4-N-Morpholino-2,5-di(iso) propoxy-benzoldiazonium-p-toluolsulfonat,
- 4-N-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzoldiazonium-p-toluol-sulfonat,
- 4-N-Morpholino-2,5-di(iso) butoxy-benzoldiazonium-benzolsulfonat,
- 4-N-Morpholino-2,5-dihexyloxy-benzoldiazonium-benzolsulfonat,
- 4-N-Morpholino-2,5-dicyclopentyloxy-benzoldiazonium-benzolsulfonat,
- 4-N-Morpholino-2,5-diethoxyethoxy-benzoldiazonium-p-toluolsulfonat,
- 4-N-Morpholino-2-methoxy-5-benzyloxy-benzoldiazonium-benzolsulfonat,
- 4-N-Thiomorpholino-2,5-dipropoxy-benzoldiazonium-p-toluolsulfonat.

Die Diazoniumsalze werden als Reaktionsprodukte der Benzol-, p-Toluolsulfosäure oder o-Toluolsulfosäure bzw. deren Alkalisalze und einer Diazoniumverbindung erhalten. Die Umsetzung wird gewöhnlich in einer schwach sauren, wäßrigen Lösung durchgeführt und der hierbei anfallende Niederschlag des Diazoniumsulfonats durch Abfiltrieren isoliert und mit einer gesättigten Kochsalzlösung neutral gewaschen. Als Diazoniumverbindungen, die für die Umsetzung mit der aromatischen Sulfosäure verwendet werden, können die für Sensibilisierungszubereitungen bekannten gut wasserlöslichen Diazoniumchloride, Diazoniumhydrogensulfate oder Diazoniumzinkate eingesetzt werden. Bei der Herstellung ist es nicht notwendig, das Diazoniumsalz als Chlorid, Hydrogensulfat oder Zinkat zu isolieren.

Erfindungsgemäß sind auch Gemische von Diazoniumverbindungen einsetzbar, von denen mindestens eine Verbindung ein Benzol- bzw. Toluolsulfonat ist. In diesen Fällen ist das Benzol- bzw. Toluolsulfonat zu mindestens 75 Gewichtsprozent, bezogen auf anwesende Diazoniumverbindungen, vorhanden.

Die wäßrige Diazoniumsalzlösung nach der Diazotierung des entsprechenden Aminsalszes ist als Reaktionsmedium ausreichend. Da bei der Herstellung der Diazoniumsulfonate auf Zink und Zinksalze verzichtet werden kann, entfällt die bei früheren konventionellen Diazo-Herstellungsverfahren kostenaufwendige Isolierung und Beseitigung von Zinksalzen aus den Produktionsabwässern.

Die erfindungsgemäßen Diazoniumsalze sind hochlichtempfindlich und werden, wie die bekannten Diazoniumsalze, photolytisch zersetzt. Sie lösen sich in Wasser und organischen Lösungsmitteln gleich gut und eignen sich deshalb sowohl für wäßrige als auch für organische oder wäßrig/organische Sensibilisierungszubereitungen. Ihre Stabilität ist besser als die der bekannten Diazoniumchloride, -Hydrogensulfate, -Tetrafluorborate und Diazoniumchlorid-Doppelsalze mit Zinkchlorid, Cadmiumchlorid und Zinntetrachlorid und erreicht die der bekannten Diazoniumhexafluorophosphate. Ihre Kupplungsgeschwindigkeit ist teilweise größer als die der bekannten Diazoniumsalze und Diazoniumchlorid-Doppelsalze und erheblich größer als die der Tetrafluorborate und Hexafluorophosphate.

Die erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Diazotypiematerialien sind trotz ihrer großen Entwicklungsfreudigkeit auch sehr gut lagerfähig, insbesondere unter feucht-warmen klimatischen Bedingungen. Sie entwickeln zu kräftigen brillanten Farbtönungen und zeigen keine durch Photolyse bedingte unerwünschte Verfärbung des ausbelichteten und entwickelten Diazotypiematerial-Hintergrundes. Die Diazoniumsulfonate bzw. die damit hergestellten Zweikomponenten-Diazotypiematerialien nach der

Erfindung unterscheiden sich in der Summe der Eigenschaften: Löslichkeit, Haltbarkeit, Entwicklungsfreudigkeit und Diazotypiematerial-Hintergrund — vorteilhaft von den handelsüblichen Diazoniumsalzen des gleichen Kations und den damit hergestellten Zweikomponenten-Diazotypiematerialien.

Sensibilisierungszubereitungen, die zur Herstellung von Zweikomponenten-Diazotypiematerial eingesetzt werden, sind leicht herzustellen. Sie enthalten neben den Diazoniumsulfonaten, der Kupplungskomponente und den sauren Stabilisatoren noch weitere in Diazobeschichtungszubereitungen übliche Zusätze.

Als Kupplungskomponenten können beispielsweise eingesetzt werden: Dihydroxynaphthaline, Dihydroxynaphthalinmono- und -disulfonsäuren sowie deren Amide und substituierte Amide, α - und β -Hydroxynaphthoesäureamide und entsprechend substituierte Amide, Resorcin und seine Halogen- und Alkyl- oder Alkoxy-Derivate, Resorcylsäuren, gegebenenfalls mit Halogen substituiert, Resorcylsäureamide und substituierte Amide, Verbindungen mit aktiven Methylengruppen, wie Acetoacetyl- und Cyanoacetyl-Derivate, Mono- und Polyhydroxy-diphenyle, Polyhydroxy-diphenylsulfide, Aminophenol-Derivate, Pyrazolon-Derivate u. a.

Als Zusatz zu den Diazobeschichtungsmassen können bekannte Verbindungen verwendet werden, wie zum Beispiel Säurestabilisatoren, wie Citronensäure, Weinsäure, Borsäure, Sulfosalicylsäure, p-Toluolsulfosäure u. a. oder deren Gemische, Verbindungen zur Kontraststeigerung, wie Zinkchlorid, Aluminiumsulfat oder Nickelsulfat, Antioxydantien, wie Thioharnstoff oder Thioharnstoffderivate und Farbstoffe in kleiner Konzentration, wie Methylviolett, Alizarinirisol u. a., zur Stabilisierung und Verbesserung des ausbelichteten Hintergrundes, Entwicklungsbeschleuniger, wie Glycerin, Glycerinmono-, -di- und -triacetat, Harnstoff und alkylsubstituierte Harnstoffe u. a., feinteiliges oder kolloidales Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid oder/und wäßrige Dispersionen oder kolloidale Lösungen organischer filmbildender Bindemittel, wie Polyvinylalkohol, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose u. a. oder latexartige Dispersionen von Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polyvinylchloridacetat, Polyvinylidenchlorid, Polyacrylnitril oder Polymethylmethacrylat.

Bei Verwendung von Kunststoffolien als Diazotypieschichtträger ist es vorteilhaft, die Diazobeschichtungsmasse aus einem organischen Medium, das ein filmbildendes Bindemittel gelöst enthält, auf die Folienoberfläche aufzubringen. Geeignete filmbildende Bindemittel sind Celluloseether, wie Ethylcellulose, Celluloseester, wie Celluloseacetat, -acetopropionat, -butyrat, -acetobutytrat, Vinylpolymerisate, wie Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Vinylacetatmischpolymerisate, Poly(methylmethacrylat)-Mischpolymerisate von Alkylacrylaten und Acrylsäure oder Polyphenylenoxide oder Ethylenglykol/Isophthalsäure/Terephthalsäure-Terpolymerisate.

Als Schichtträger für die Zweikomponenten-Diazotypieschicht eignen sich alle üblichen opaken und transparenten Materialien, z. B. beschichtete oder unbeschichtete opake oder transparente Papiere, Celluloseester, wie Cellulose-2-1/2-acetat und Cellulose-triacetat, Polyester, wie Polyethylenterephthalat, Vinylpolymere, wie Polyvinylacetat oder Polystyrol sowie Alkenpolymere, wie Polyethylen oder Polypropylen. Bevorzugt wird als Schichtträger eine Folie aus Polyethylenterephthalat eingesetzt.

Die Verarbeitung des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Diazotypiematerials erfolgt, wie üblich, durch bildmäßige Belichtung unter einer transparenten Vorlage mit einer an ultravioletter und kurzwelliger sichtbarer Strahlung reichen Lichtquelle, beispielsweise mit einer Quecksilberhochdrucklampe oder einer Fluoreszenz-Leuchtstofflampe und anschließende Entwicklung mit feuchtem oder trockenem Ammoniakgas bei normaler oder erhöhter Temperatur.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

Eine Beschichtungslösung nachfolgend angegebener Zusammensetzung wird in 6 Portionen von jeweils 100 g aufgeteilt (Lackproben 1 bis 6).

50	Celluloseacetopropionat	41,5 g
	Aceton	403,0 g
	Methanol	104,0 g
	Methylglykol	24,0 g
	n-Butanol	24,0 g
55	5-Sulfosalicylsäure	0,27 g
	2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure-N(4'-chlorphenyl)-amid	3,24 g

Jede dieser 6 Lackproben wird mit $1,88 \times 10^{-3}$ Mol folgender Diazoniumsalze sensibilisiert:

- 60 1. 0,95 g 4-N-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzoldiazonium-p-toluolsulfonat, Molgewicht (MG) 505
2. 0,92 g 4-N-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzoldiazonium-benzolsulfonat, (MG: 491)
3. 0,79 g 4-N-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzoldiazonium-tetrafluorborat, (MG: 421)
4. 0,82 g 4-N-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzoldiazonium-chlorid (ZnCl_2 -Doppelsalz), (MG: 438)
5. 0,81 g 4-N-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzoldiazonium-hydrogensulfat (MG: 431)
- 65 6. 0,90 g 4-N-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzoldiazonium-hexafluorphosphat (MG: 479)

Jede Lackprobe wird mit Hilfe eines 10 cm breiten Ziehgießers von 0,16 mm Spaltweite auf eine mit einer üblichen Haftschrift versehene glasklare Polyethylenterephthalatfolie von 125 µm Dicke aufgetragen, im Umlufttrockenschrank 1 Minute bei 90 °C getrocknet und die so erhaltenen Diazofilmproben entsprechend den Lackproben mit 1 bis 6 numeriert. Das Schichtgewicht jeder Filmprobe beträgt 6,8 g/m².

Zur vergleichenden Prüfung der Haltbarkeit wird ein Teilabschnitt einer jeden Filmprobe unter einer Gittervorlage so belichtet, daß die transparenten Bezirke vollständig ausbelichtet sind. Anschließend wird mit feuchtem Ammoniakgas entwickelt, wobei in den ausbelichteten Filmbezirken die Minimaldichte ($D_{\min}$) und in den nicht belichteten Filmbezirken die maximal erreichbare Volltondichte ($D_{\max}$) erzielt wird. Die Differenz $D_{\max} - D_{\min}$ gibt den Bildkontrast der verarbeiteten Filmprobe an.

Ein weiterer Teilabschnitt jeder Filmprobe wurde 7 Tage bei Bedingungen von 50 °C und 60 % relativer Feuchtigkeit gelagert (Filmproben 1a bis 6a). Nach dieser Lagerzeit wurden die Filmproben, wie oben für die Vergleichsmuster 1 bis 6 beschrieben, belichtet und entwickelt. Die hierbei erzielten Voll- und Hintergrunddichten wurden gemessen und der Kontrastverlust der gelagerten Filmprobe gegenüber der entsprechenden Vergleichsprobe bestimmt.

Die Messung der optischen Dichten wurde mit einem Macbeth-Quantalog-Densitometer TD 205 und Kodak Wratten-Filter Nr. 106 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Filmprobe	Optische Dichte		Kontrast		Hintergrund
	$D_{\max}$	$D_{\min}$	$D_{\max} - D_{\min}$		
1	1,70	0,04	1,66		farblos
1a	1,22	0,11	1,11	(67 %)	fast farblos
2	1,75	0,04	1,71		farblos
2a	1,23	0,10	1,13	(66 %)	fast farblos
3	1,52	0,04	1,48		farblos
3a	0,98	0,34	0,64	(43 %)	blau
4	1,69	0,04	1,65		farblos
4a	1,03	0,22	0,81	(49 %)	schwach blau
5	1,77	0,04	1,73		farblos
5a	1,08	0,30	0,78	(45 %)	blau
6	1,78	0,04	1,74		farblos
6a	1,20	0,07	1,13	(63 %)	farblos

Nach der Belichtung und Entwicklung wurde eine positive Filmkopie der Gittervorlage mit blauen Linien auf farblosem transparentem Filmhintergrund erhalten. Nach der forcierten Lagerung bei 50 °C und 60 % relativer Feuchtigkeit ist bei den Filmproben 1a, 2a und 6a der geringste, bei den Filmproben 4a und 5a ein deutlich größerer und bei der Filmprobe 3a der größte Kontrastverlust festzustellen.

Zur Bestimmung der relativen Entwicklungsgeschwindigkeit wurden mit den Beschichtungslösungen 1 bis 6 noch je zwei weitere Filmproben hergestellt. Die eine Filmprobe wurde in einem handelsüblichen Dupliziergerät 3 x bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 0,5 m/min zur maximal erreichbaren Volltondichte ($D_{\max}$) entwickelt. Die zweite Filmprobe mit der gleichen Beschichtung wurde 1 x bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 4 m/min entwickelt und die hierbei erreichte optische Dichte gemessen (D_K).

Der Vergleich der optischen Dichte (D_K) bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 4 m/min mit der maximal erreichbaren Volltondichte ($D_{\max}$) ist ein Maß für die Entwicklungsfreudigkeit der Filmprobe.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

	Filmprobe	D _{max}	D _K	D _R
5	1	1,74	1,74	100 %
	2	1,75	1,75	100 %
10	3	1,53	1,37	90 %
	4	1,72	1,72	100 %
	5	1,74	1,74	100 %
15	6	1,86	1,55	83 %

Die Werte für die relativen optischen Dichten (D_R) zeigen, daß die Filmproben 1, 2, 4 und 5 die größte, die Filmprobe 3 eine geringere und Filmprobe 6 die geringste Entwicklungsfreudigkeit besitzen.

Die Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäßen Diazoniumtoluolsulfonate und der Diazoniumsulfonate, die mit einigen in den US-Patentschriften 3 219 447, 3 849 392 und 3 552 048 und der DE-OS 32 02 208 genannten aromatischen Sulfonsäuren erhalten werden können, wurde durch Löslichkeitsversuche ermittelt. Die untersuchten Diazoniumsalze unterschieden sich nur durch das Diazoniumsalz-Anion.

Mit den folgenden aromatischen Sulfonsäuren wurden 4-N-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzoldiazonium-sulfonate hergestellt (Tabelle 3). Die Löslichkeit der 4-N-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzoldiazonium-sulfonate wurde in Wasser von 23 °C bestimmt.

Tabelle 3

	Säure des Diazoniumsulfonat-Anions	Löslichkeit (%)
30	1. Benzol-sulfonsäure	3,3
	2. p-Toluol-sulfonsäure	2,7
	3. 4-Chlorbenzol-sulfonsäure	0,3
35	4. Alizarin-3-sulfonsäure	0,2
	5. 1-Chlornaphthalin-4-sulfonsäure	0,2
	6. 2-Nitro-1-methylbenzol-4-sulfonsäure	0,3
	7. Diphenylamin-4-sulfonsäure	0,2
	8. Anthracen-1-sulfonsäure	0,2
40	9. Iso-phthalsäure-5-sulfosäure	0,35

Die Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäßen Diazoniumsulfonate 1 und 2 ist um den Faktor von etwa 10 bis 20 besser als die der Diazoniumsulfonate 3 bis 9. In organischen Lösungsmitteln sind die Diazoniumsulfonate 1 bis 8 gut, das Diazoniumsulfonat 9 deutlich schlechter löslich.

Vergleicht man die Summe der Ergebnisse aus

a) Löslichkeit der Diazoniumsalze in Wasser und organischen Lösungsmitteln und

b) Haltbarkeit und Entwicklungsfreudigkeit der mit diesen Diazoniumsalzen hergestellten Zweikomponenten-Diazotypiematerialien,

dann ist der Vorteil der erfindungsgemäßen Diazoniumbenzol- und -toluolsulfonate gegenüber den handelsüblichen Diazonium-hydrogensulfaten, -tetrafluorboraten, -hexafluorphosphaten und -Zinkchlorid-Doppelsalzen und den nach den US-Patentschriften 3 219 447, 3 849 392, 3 522 048 und der DE-OS 32 02 208 hergestellten Diazoniumsulfonaten deutlich erkennbar.

Die Diazoniumbenzol-sulfonate und -toluolsulfonate nach der Erfindung können sowohl für die Herstellung von wäßrigen als auch von organischen Sensibilisierungszubereitungen eingesetzt werden und liefern hochlichtempfindliche Zweikomponenten-Diazotypiematerialien, die trotz guter Lagerfähigkeit sehr schnell entwickelbar sind.

Beispiel 2

Eine mit einer üblichen Haftschrift versehene Polyethylenterephthalatfolie von 125 µm Dicke wird auf der substrierten Oberfläche mit einer Lösung der folgenden Zusammensetzung beschichtet :

	Aceton	67,5 g
	Methanol	17,5 g
65	Methylglykol	4,0 g

	n-Butanol	4,0 g
	Celluloseacetopropionat	7,0 g
	5-Sulfosalicylsäure	0,43 g
	N,N'-Dimethylharnstoff	0,12 g
5	Glycerintriacetat	0,24 g
	2-Methylresorcin	0,26 g
	2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure-N(4'-chlorphenyl)-amid	0,16 g
	6-Methoxy-2-hydroxy-3-naphthoesäure-N(3'-morpholinopropyl)-amid	0,37 g
	2,2',4,4'-Tetrahydroxy-diphenylsulfid	0,05 g
10	4-N-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzol-diazonium-p-toluolsulfonat	1,25 g
	4-N-Diethylamino-benzoldiazonium-chlorid (ZnCl ₂ -Doppelsalz)	0,14 g

Der Feststoffgehalt beträgt 9,7 Gewichtsprozent. Beschichtet wurde mit einem 10 cm breiten Ziehgießer von 0,16 mm Spaltweite und anschließend im Umlufttrockenschrank bei 90 °C getrocknet.
 15 Schichtgewicht : 7,1 g/m². Ein Teilabschnitt des auf diese Weise hergestellten Filmmusters wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, unter einer Gittervorlage belichtet, anschließend entwickelt und der visuelle Kontrast bestimmt (Muster).

Ein zweiter Teilabschnitt des unverarbeiteten Filmmusters wurde 7 Tage bei 50 °C und 60 % relativer Feuchtigkeit gelagert und anschließend ebenfalls unter einer Gittervorlage belichtet, entwickelt und der
 20 Kontrast bestimmt.

Der Kontrastverlust des gelagerten Filmmusters ist gegenüber dem Vergleichsfilmmuster nur sehr gering und praktisch kaum festzustellen.

Ersetzt man in der angeführten Sensibilisierungslösung das 4-N-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzoldiazonium-p-toluolsulfonat molar durch 1,04 g 4-N-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzoldiazonium-tetrafluorborat, dann erhält man ein Diazofilmuster, das nach Lagerung über 7 Tage bei 50 °C und 60 % relativer
 25 Feuchtigkeit gegenüber dem entsprechenden Muster einen deutlichen Konstrastrückgang (Vorkupplung) zeigt.

Vergleicht man die Entwicklungsgeschwindigkeiten der beiden Proben, so erkennt man, daß das Muster mit 4-N-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzoldiazonium-p-toluolsulfonat schneller entwickelt als das
 30 Vergleichsmuster mit 4-N-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzoldiazonium-fluorborat.

Aufgrund der guten Lagerfähigkeit bei gleichzeitig hoher Entwicklungsfreudigkeit unterscheidet sich das Muster mit dem erfindungsgemäßen Diazonium-o-toluolsulfonat vorteilhaft von dem mit dem handelsüblichen Diazoniumtetrafluorborat.

35 Beispiel 3

Ein in der Diazotypie übliches Rohpapier, das einseitig mit einem Vorstrich aus Kieselsäure und Polyvinylacetat versehen ist, wird auf der vorbeschichteten Oberfläche mit einer wäßrigen Lösung
 40 folgender Zusammensetzung beschichtet :

40	Wasser	100 ml
	Citronensäure	4,0 g
	Thioharnstoff	4,0 g
	Saponin	0,02 g
45	2-Hydroxy-3-naphthoesäure-N(3'-morpholinopropyl)-amid(HCl-Salz)	1,0 g
	4-N-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzol-diazonium-p-toluolsulfonat	1,31 g

Nach dem Trocknen wurde das sensibilisierte Papier unter einer transparenten Vorlage belichtet und dann mit Ammoniak entwickelt. Es wurde eine sehr kontrastreiche Kopie der Vorlage mit kräftigen
 50 dunkelblauen Linien auf weißem Hintergrund erhalten. Das gleiche Ergebnis erzielte man, wenn man das 4-N-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzoldiazonium-p-toluolsulfonat molar durch 1,28 g 4-N-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzoldiazonium-benzolsulfonat ersetzte.

Wird anstelle des 4-N-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzoldiazonium-p-toluolsulfonats die äquimolare Gewichtsmenge des handelsüblichen 4-N-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzoldiazonium-tetrafluorborats
 55 verwendet, erhält man eine Kopie der Vorlage mit deutlich geringerem Kontrast und hellblauen Linien auf weißem Hintergrund.

Patentansprüche

60 1. Zweikomponenten-Diazotypiematerial, bestehend aus einem Schichtträger und einer lichtempfindlichen Schicht aus mindestens einer Diazoniumverbindung, die sich vom p-Phenylendiamin ableitet und in 4-Stellung einen basischen, heterocyclischen Rest und in 2- und 5-Stellung Ethergruppen trägt, Kupplungskomponente und saurem Stabilisator, dadurch gekennzeichnet, daß die Diazoniumverbindung
 65 als Benzol- bzw. Toluolsulfonat vorhanden ist.

2. Diazotypiematerial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Toluolsulfonat als p-Toluolsulfonat vorhanden ist.
3. Diazotypiematerial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Diazoniumverbindung 4-N-Morpholino-2,5-di(n)butoxy-benzoldiazonium-p-toluolsulfonat ist.
- 5 4. Diazotypiematerial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Diazoniumverbindung 4-N-Morpholino-2,5-di(n)butoxy-benzoldiazonium-benzolsulfonat ist.
5. Diazotypiematerial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Diazoniumverbindung ein Gemisch von Diazoniumsalzen vorhanden ist, von denen mindestens eine Verbindung als Benzolsulfonat oder Toluolsulfonat vorhanden ist.
- 10 6. Diazotypiematerial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Benzol- bzw. Toluolsulfonat zu mindestens 75 Gewichtsprozent, bezogen auf anwesende Diazoniumverbindungen, vorhanden ist.
7. Diazotypiematerial nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtträger eine transparente Kunststoffolie ist.
8. Diazotypiematerial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtträger eine Folie
15 aus Polyethylenterephthalat ist.

Claims

- 20 1. A two-component diazotype material composed of a support and a light-sensitive layer comprising at least one diazonium compound derived from p-phenylenediamine and carrying a basic heterocyclic radical in the 4-position and ether groups in the 2 and 5-positions, a coupler component and an acid stabilizer, wherein the diazonium compound is present in the form of a benzenesulfonate or toluenesulfonate.
- 25 2. A diazotype material as claimed in claim 1, wherein the toluenesulfonate is present in the form of p-toluenesulfonate.
3. A diazotype material as claimed in claim 1, wherein the diazonium compound comprises 4-N-morpholino-2,5-di(n)butoxy-benzenediazonium-p-toluenesulfonate.
4. A diazotype material as claimed in claim 1, wherein the diazonium compound comprises 4-N-
30 morpholino-2,5-di(n)butoxy-benzenediazonium-benzenesulfonate.
5. A diazotype material as claimed in claim 1, wherein the diazonium compound comprises a mixture of diazonium salts, of which at least one compound is present in the form of a benzenesulfonate or toluenesulfonate.
6. A diazotype material as claimed in claim 5, wherein the benzenesulfonate or toluenesulfonate is
35 present in an amount of at least 75 percent by weight, based on the diazonium compounds used.
7. A diazotype material as claimed in claims 1 to 6, wherein the support comprises a transparent plastic film.
8. A diazotype material as claimed in claim 7, wherein the support comprises a film of polyethyleneterephthalate.
40

Revendications

1. Matériau pour diazotypie à deux constituants, constitué d'un support de couche et d'une couche
45 photosensible comprenant au moins un composé de diazonium qui est dérivé de la p-phénylènediamine et qui porte en position 4 un radical basique hétérocyclique et en positions 2 et 5 des groupes éther, un constituant de copulation et un stabilisant acide, caractérisé en ce que le composé de diazonium est présent sous forme de benzène- ou toluènesulfonate.
2. Matériau pour diazotypie selon la revendication 1, caractérisé en ce que le toluènesulfonate est
50 présent sous forme de p-toluènesulfonate.
3. Matériau pour diazotypie selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé de diazonium est le p-toluènesulfonate de 4-N-morpholino-2,5-di(n)butoxy-benzène-diazonium.
4. Matériau pour diazotypie selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé de diazonium est le benzenesulfonate de 4-N-morpholino-2,5-di(n)butoxybenzènediazonium.
- 55 5. Matériau pour diazotypie selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé de diazonium est un mélange de sels de diazonium, dont un composé au moins est présent sous forme de benzenesulfonate ou de toluènesulfonate.
6. Matériau pour diazotypie selon la revendication 5, caractérisé en ce que le benzène- ou toluènesulfonate est présent en quantité d'au moins 75 % en poids par rapport aux composés de
60 diazonium présents.
7. Matériau pour diazotypie selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le support de couche est une feuille de matière plastique transparente.
8. Matériau pour diazotypie selon la revendication 7, caractérisé en ce que le support de couche est une feuille de polyéthylènetéréphthalate.
65