

12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21) Anmeldenummer: **89104058.6**

51) Int. Cl.4: **G03C 1/54**

22) Anmeldetag: **08.03.89**

30) Priorität: **15.03.88 DE 3808591**

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

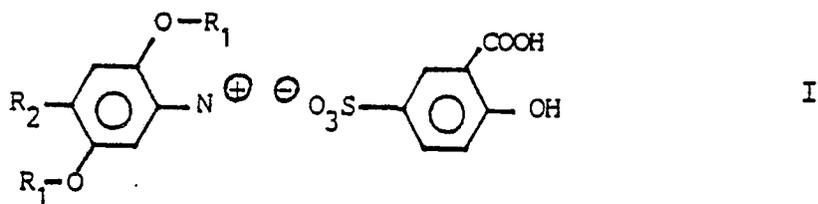
43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**20.09.89 Patentblatt 89/38**

72) Erfinder: **Siegel, Herbert, Dr. Dipl.-Chem.**  
**Am Alten Birnbaum 10 a**  
**D-6238 Hofheim(DE)**  
 Erfinder: **Erdmann, Fritz, Dr. Dipl.-Chem.**  
**Am Steinberg 3**  
**D-6228 Eltville 4(DE)**  
 Erfinder: **Lutz, Walter, Dr. Dipl.-Chem.**  
**Herderstrasse 21**  
**D-6203 Hochheim(DE)**

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

54) **Lichtempfindliche Dialkoxybenzoldiazoniumverbindung, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.**

57) Die Erfindung betrifft eine lichtempfindliche Dialkoxybenzoldiazoniumverbindung der allgemeinen Formel I



in der  
 R<sub>1</sub> verzweigtes oder unverzweigtes (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl und  
 R<sub>2</sub> gegebenenfalls durch (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Alkyl-substituiertes Thiophenyl, die N-Morpholino- bzw. N-Piperidino-Gruppe  
 bedeuten und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Verbindung wird als aktive Komponente in lichtempfindlichen Diazotypiematerialien verwendet.

**EP 0 333 005 A1**

## Lichtempfindliche Dialkoxybenzoldiazoniumverbindung, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft neue lichtempfindliche Dialkoxybenzoldiazoniumverbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung in lichtempfindlichen Diazotypiematerialien.

Aus der US-Patentschrift Nr. 3,522,048 sind p-Chlorbenzolsulfonate von Diazoniumsalzen bekannt. Sie sind in 4-Stellung zur Diazoniumgruppe durch einen heterocyclischen basischen Rest substituiert und zur Herstellung wärmeentwickelbarer Diazotypiematerialien mit großer Verarbeitungsgeschwindigkeit geeignet. Lichtempfindliche Gemische, die diese Diazoniumsalze enthalten sind zwar gut thermisch stabil, die Diazoniumsalze selbst lösen sich jedoch nicht ausreichend in wäßrigen Sensibilisierungszubereitungen.

Aus DE-OS 33 08 395, entsprechend US-Patentschrift Nr. 4,590,143, sind Diazoniumverbindungen bekannt, die als Benzol- bzw. Toluolsulfonat vorliegen. Die Diazoniumverbindungen leiten sich von p-Phenylendiamin ab, tragen einen heterocyclischen Rest in 4-Stellung und sind in 2- und 5-Stellung durch Ethergruppen substituiert.

Aus DE-PS 32 02 208, entsprechend US-Patentschrift Nr. 4,403,028, ist bekannt, Diazoniumsalze in der Form von Sulfoisophthalaten abzuscheiden.

Bekannt ist auch die Verwendung von Benzoldiazoniumsalzen als lichtempfindliche Substanzen in Diazotypiematerialien. Zur Stabilisierung der Salze werden in der Regel Metallsalze, wie Zink-, Cadmium- oder Quecksilberchlorid und andere Schwermetallverbindungen, sowie Fluoride, wie  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ , oder  $\text{AsF}_6^-$  eingesetzt.

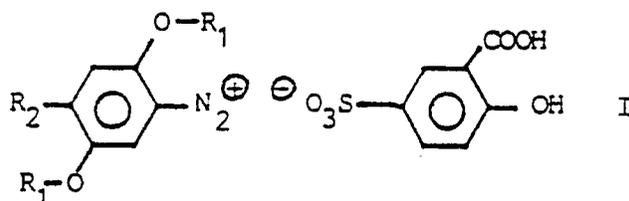
Diese Abscheidungsformen sind zwar gut wasserlöslich, sie haben jedoch Nachteile bei ihrer Herstellung, ihrer Lagerung oder bei ihrer Handhabung.

Sie besitzen meist eine weniger gute thermische Beständigkeit, woraus hohe Sicherheitsvorkehrungen für Lagerung und Transport resultieren. Weiterhin sind sie teilweise wassergefährdend wegen des Gehalts an Schwermetall oder an Fluorid. Außerdem können sie oft nur in mäßigen Ausbeuten hergestellt werden, weil die Salze stark wasserlöslich sind. Hieraus ergeben sich unverhältnismäßig hohe Kosten für die erforderlichen Maßnahmen zur Entfernung der anfallenden Schwermetalle und Fluoride im Abwasser. Zusätzlich fallen im Herstellungsprozeß der bekannten Diazoniumsalze große Mengen an konzentrierter salzhaltiger z.B. Natriumchlorid-haltiger, Mutterlauge an, wodurch die Salzfracht der Abwässer in unerwünschter Weise erhöht wird.

Die Abscheidbarkeit und Brauchbarkeit von Benzoldiazoniumsalzen ist sehr stark abhängig von der Struktur des Benzoldiazoniumkations und des zur Abscheidung verwendeten Anions. Anionen, wie Chlorionen, führen zum Beispiel in der Regel zu Explosionsgefährlichkeit. Anionen, wie die der oben genannten Sulfonsäuren, vermindern stark die Wasserlöslichkeit oder führen nicht zu reinen Abscheidungsformen.

Es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Abscheidungsform für lichtempfindliche Dialkoxybenzoldiazoniumsalze anzugeben, bei der diese Nachteile bekannter Abscheidungsformen vermieden und gleichzeitig vergleichbare oder bessere anwendungstechnische Eigenschaften erzielt werden. Aufgabe der Erfindung war es auch, die Diazoniumsalze in einfacher Weise und in großer Ausbeute herzustellen.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine lichtempfindliche Dialkoxybenzoldiazoniumverbindung der allgemeinen Formel I



in der

$R_1$  ein verzweigtes oder unverzweigtes ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkyl und

$R_2$  ein gegebenenfalls ( $C_1$ - $C_2$ )-Alkylsubstituiertes Thiophenyl oder die N-Morpholino- bzw. N-Piperidino-Gruppe bedeuten. In bevorzugter Ausführungsform bedeuten

$R_1$  Methyl, und  $R_2$  die N-Morpholino-Gruppe oder

$R_1$  Ethyl und  $R_2$  Thio(4-methylphenyl).

Die erfindungsgemäßen Dialkoxybenzoldiazoniumverbindungen besitzen eine sehr gute Wärmebestän-

digkeit. Ihre besonderen Vorteile gehen aus einem Vergleich mit üblichen Zinkchloridstabilisierten Diazoniumsalzen vergleichbarer Substituenten hervor.

Tabelle:

Sicherheitskenndaten für die stabilisierte Benzoldiazonium-Abscheidungsform der allgemeinen Formel I mit  
 (R<sub>1</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und R<sub>2</sub> = S--CH<sub>3</sub>) im Vergleich zu der Zinkchloridstabilisierten Form:

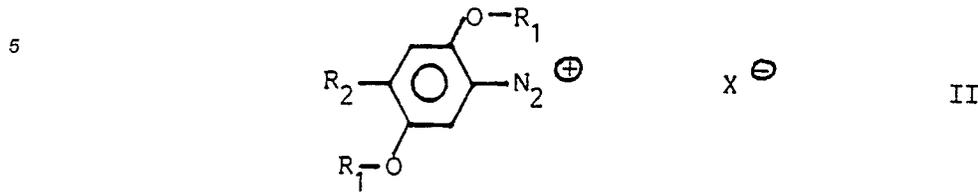
Kriterium	ZnCl <sub>2</sub> stabilisiert	Sulfosalicylat
Brennziffer (BZ)	6	5
Staubexplosionsklasse (ST)	2	1
Selbstentzündung (SE) °C	120	140
Exotherme Zersetzung (EZ) °C	120	130
Differentialthermoanalyse (DTA) kJ/kg	-450	-230
schlagempfindlich	nein	nein
explosionsgefährlich	nein	nein

Im Vergleich zu dem Zinkchlorid-Doppelsalz erweist sich die erfindungsgemäße Abscheidungsform als wesentlich stabiler. Exotherme Zersetzung und Selbstentzündungstemperatur liegen höher als bei dem entsprechenden Zinkchlorid-Doppelsalz. Die für Trocknungs- und Mischprozesse wichtigen Sicherheitskenn-  
 daten für die staubförmige Verbindung sind mit Staubexplosionsklasse 1 und Brennziffer 5 ebenfalls  
 günstiger. Ganz entscheidend niedriger liegt die bei der exothermen Zersetzung der Verbindung freiwerdende  
 Energie wie sie durch die Differential-Thermoanalyse angegeben wird. Mit 230 kJ/kg beträgt sie nur  
 etwa die Hälfte des beim entsprechenden Zinkchlorid-Doppelsalz gemessenen Wertes. Die Heftigkeit mit  
 der sich die erfindungsgemäße Abscheidungsform zersetzt ist also wesentlich geringer.

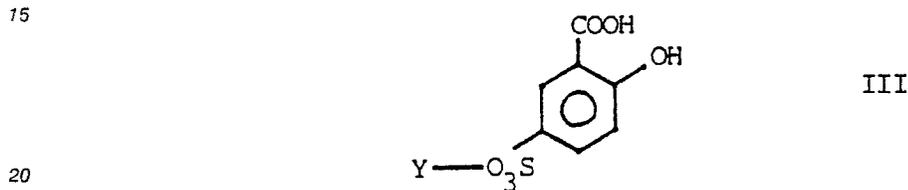
Die erfindungsgemäße Abscheidungsform ist weiterhin auch ökologisch vorteilhafter gegenüber den  
 bekannten Schwermetall- oder Fluorid-stabilisierten Abscheidungsformen, da die Sulfosalicylsäure mit  
 einem LD<sub>50</sub> -Wert (LD - Letale Dosis) von 2450 mg/kg als unbedenklich eingestuft werden kann.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Abscheidungsform betrifft das zugehörige Herstellungsverfahren. Die vorliegende Erfindung ist deshalb auch auf ein Verfahren zur Herstellung der Dialkoxybenzoldia-

zoniumverbindung der allgemeinen Formel I gerichtet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel II



worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> die angegebenen Bedeutungen haben und X das Anion einer starken Säure ist, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel III



wobei Y ausgewählt ist aus der Gruppe Wasserstoff und Salz bildendes Metallion, in an sich bekannter Weise umgesetzt und isoliert.

25 Hierdurch erhält man das erfindungsgemäße Diazoniumsulfosalicylat in wesentlich größerer Ausbeute und bei der Produktion fallen wesentlich geringere Abfallmengen an als in bekannten vergleichbaren Fällen. Als unerwünschten Abfall erhält man bei der Produktion der dem Stand der Technik entsprechenden Schwermetall-stabilisierten Diazoniumsalze Mutterlaugen, die hohe Konzentrationen an Schwermetallen aufweisen. So sind z.B. Zink-haltige Abwässer bakterientoxisch und das enthaltene Zink muß daher in

30 einem aufwendigen Reinigungsverfahren z.B. als Zinkhydroxid ausgefällt und abfiltriert werden. Wegen des amphoteren Charakters von Zinkhydroxid und der oftmals schlecht filtrierbaren Fällung stellt das Erreichen von für biologische Abwasserreinigungsanlagen tolerierbaren Restzinkgehalten im Abwasser ein erhebliches Problem dar. Der anfallende Zinkhydroxidschlamm muß anschließend einer Sondermülldeponie zugeführt werden. Dies stellt einen zusätzlichen Aufwand des herkömmlichen Herstellungsverfahrens dar. Hinzu

35 kommt weiterhin, daß man, um gute Ausbeuten an Zink-stabilisiertem Diazoniumsalz zu erhalten, mit großen Mengen Salz, z.B. Kochsalz, aussalzen muß. Dies führt zu einer erheblichen Salzfracht und damit zu einer weiteren unerwünschten Belastung des Abwassers.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist außerdem darin zu sehen, daß man die Verbindungen der allgemeinen Formel I in sehr guten Ausbeuten aus über wiegend wäßriger Lösung erhält.

40 Ein Arbeiten in rein organischen Lösungsmitteln, wie es gelegentlich zur Isolierung von Diazoniumsalzen in Substanz zur Erzielung guter Ausbeuten erforderlich ist, ist weder während der Diazotierung noch zur Ausfällung der Verbindungen der Formel I notwendig. Die Verwendung organischer Lösungsmittel kann auf geringe Zusätze zu den wäßrigen Diazotierungslösungen beschränkt bleiben. Die Produkte fallen wasserfeucht an. Es sind daher weder bei der Isolierung noch bei der Trocknung besondere Sicherheitsmaßnahmen erforderlich.

45

Die bekannten Abscheidungsformen als Salze organischer Sulfonsäuren, wie Sulfoisophthalate, stellen zwar bezüglich Sicherheit und Umweltverträglichkeit gegenüber den beschriebenen Schwermetall- oder Fluorid-stabilisierten Abscheidungsformen einen gewissen Fortschritt dar, ihre Löslichkeit in den bei der Herstellung von Diazotypiematerialien gebräuchlichen Lösungsmitteln ist jedoch gering, so daß ihre Verarbeitung hierdurch erschwert wird.

50

So beträgt die Löslichkeit in der Form des 2,5-Diethoxy-4-thio(4'-methylphenyl)benzoldiazonium-sulfoisophthalats in Isopropanol/Ameisensäure (9:1) bei 20 °C 7,3 g/l, wogegen die entsprechende erfindungsgemäße Verbindung der Formel I sich zu 12,6 g/l bei 20 °C löst. Bei den bekannten Sulfoisophthalaten müssen daher zur besseren Lösung Löslichkeit verleihende Verbindungen zugesetzt werden.

55 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I sind aber nicht nur in organischen Lösungsmitteln, sondern auch in den für ihre Verarbeitung wichtigen wäßrigen Sensibilisierungslösungen ausreichend löslich. Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I haben daher auch bei der Verarbeitung in Wasser den Vorteil, daß auf lösevermittelnde Zusätze verzichtet werden kann.

Das erfindungsgemäße Diazoniumsalz wird hergestellt, indem man zunächst eine Lösung des p-Aminobenzoldiazoniumions der allgemeinen Formel II herstellt und man das Diazoniumion anschließend mit Sulfosalicylsäure oder ihrem Ammonium-, Alkali- oder Erdalkali-Salz ausfällt. Als Lösungsmittel für diese Umsetzung dient vorzugsweise Wasser. Das Arbeiten mit organischen Lösungsmitteln, wie aliphatischen Alkoholen, etwa Ethanol, oder anderen polaren wassermischbaren Flüssigkeiten, wie etwa N-Methylpyrrolidon, bleibt in der Regel auf die Verwendung als Lösemittelzusatz beschränkt.

Die Lösung des p-Aminobenzoldiazoniumions der allgemeinen Formel II erhält man in an sich bekannter Weise durch Diazotierung des entsprechenden p-Aminoanilins in starker Mineralsäure, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, bei 0 - 40 °C, oder man setzt aus einem Schwermetall-stabilisierten Komplex durch Entfernen des Metalls mit einem geeigneten Fällungsmittel das Diazoniumchlorid frei.

Die Ausfällung der beanspruchten Abscheidungsform geschieht wie folgt: Zur Lösung des Dialkoxybenzoldiazoniumchlorids der allgemeinen Formel II wird unter Rühren Sulfosalicylsäure oder ihr Salz in fester Form oder als Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser zugesetzt. Das molare Mengenverhältnis von Diazoniumsalz zu Sulfosalicylsäure liegt bei etwa 1: (1 bis 2), vorzugsweise bei 1: (1,05 bis 1,1). Meist reicht ein kleiner Überschuß an Fällmittel. Dieser hängt von der Konzentration der Diazoniumsalzlösung ab. Arbeitet man z.B. in 0,2 molarer Lösung, so genügt ein Überschuß von 5-10 Prozent, in verdünnten Lösungen sind bis zu 100 Prozent erforderlich. Die Temperatur während der Ausfällung beträgt vorzugsweise 20-30 °C, der pH-Wert kann zwischen 0 und 7 liegen. Anschließend kühlt man zur Vervollständigung der Fällung auf 0-5 °C ab und isoliert das Salz durch Filtrieren oder Zentrifugieren.

Die Ausfällung erfolgt im allgemeinen bereits während der Zugabe von Sulfosalicylsäure, so daß eine Nachrührzeit während des Abkühlens von weniger als zwei Stunden genügt.

Besonders bevorzugt wird ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung, bei dem eine 0,2 molare Lösung des Benzoldiazoniumchlorids durch Diazotierung des entsprechenden Dialkoxyanilins in wäßriger Salzsäure, der 20 - 30 Prozent Ethanol zugesetzt sind, bei 0-20 °C hergestellt wird. Zu dieser Lösung wird anschließend bei 20-25 °C feste Sulfosalicylsäure zugegeben, wobei die Zugabe in einem Zeitraum von wenigen Minuten erfolgen kann. Das erfindungsgemäße Dialkoxybenzoldiazoniumsulfosalicylat fällt bereits während der Zugabe aus. Die

Lösung wird anschließend auf 0-5 °C abgekühlt und das Produkt durch Filtration isoliert. Um noch anhaftende Reste an Mutterlauge zu entfernen, wird der Filterkuchen vorteilhaft noch mit einer Lösung von Sulfosalicylsäure oder einer gesättigten Kochsalzlösung nachgewaschen.

Die erfindungsgemäße Verbindung eignet sich besonders zum Einsatz als aktive Komponente in lichtempfindlichen Diazotypiereproduktionsmaterialien.

Die Erfindung ist deshalb auch gerichtet auf die Verwendung der lichtempfindlichen Dialkoxybenzoldiazoniumverbindung der allgemeinen Formel I in lichtempfindlichen Diazotypiematerialien.

Diazotypiematerialien sind als Ein- oder Zweikomponentenmaterialien bekannt. Sie bestehen im wesentlichen aus mindestens einem Diazoniumsalz und den üblichen Zusätzen für Einkomponentenmaterial oder aus mindestens einem Diazoniumsalz, der Kupplungskomponente, sauren Stabilisatoren und den üblichen Zusätzen für Zweikomponentenmaterialien.

Die Entwicklung erfolgt nach bildweiser Belichtung entweder mit einem alkalischen Entwickler der die Kupplungskomponente enthält oder mit einem alkalischen Entwickler allein.

Als Kupplungskomponenten können beispielsweise eingesetzt werden: Dihydroxynaphthaline, Dihydroxynaphthalinmono- und disulfonsäuren sowie deren Amide und substituierte Amide,  $\alpha$ - und  $\beta$ -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 alkyloxy-substituierte Harnstoffe u.a., feinteiliges oder kolloidales Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid oder 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 Diazotypiematerial-schichtträger 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.

Die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten der Diazotypiematerialien können denen in den bisher zur Herstellung lichtempfindlicher Diazozusammensetzungen verwendeten, entsprechen. Diese Verhältnisse sind allgemein bekannt, so z.B. aus Kosar, Light-sensitive Systems, Wiley-Verlag, New York 1965, Seiten 292-296.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann man dadurch herstellen, daß man die einzelnen Komponenten zusammen in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorlegt. Sie werden vorzugsweise in wäßrigem Medium hergestellt, damit sie als wässriges Überzugsgemisch verwendet werden können.

Als Schichtträger 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 Cellulosetriacetat, Polyester, wie Polyethylenterephthalat, Vinylpolymere, wie Polyvinylacetat oder Polystyrol sowie Polymere, wie Polyethylen oder Polypropylen.

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

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1: 2,5-Diethoxy-4-thio(4'-methylphenyl)benzoldiazonium-sulfosalicylat (Herstellung in Wasser/Ethanol)

30 30,4 g (0,1 Mol) 2,5-Diethoxy-4-thio(4'-methylphenyl)anilin wurden zu einer Lösung von 30,6 g (0,84 Mol) Salzsäure in 460 ml Wasser und 150 ml Ethanol gegeben. Man kühlte die Suspension auf 0 °C ab und gab innerhalb von zwei Minuten 14 ml (0,11 Mol) 40 %ige Natriumnitritlösung zu. Die Temperatur stieg dabei auf 4 °C an. Man rührte 40 Minuten nach, wobei die Temperatur auf 20 °C anstieg. Die entstandene schwarzbraune Lösung wurde einer Klärfiltration mit 3 g Aktivkohle unterworfen und innerhalb von drei

35 Minuten mit 25,4 g (0,1 Mol) 5-Sulfosalicylsäure x 2 H<sub>2</sub>O, gelöst in 50 ml Wasser, versetzt. Man rührte zunächst eine Stunde bei Raumtemperatur, kühlte dann auf 0 °C ab und rührte zur Vervollständigung der Fällung eine weitere Stunde. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, dreimal mit 40 ml Eiswasser gewaschen und bei 40 °C im Umlufttrockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 47,3 g (88,1 % d.Th.)

40 Reingehalt: 99,2 % (über Diazostickstoff)

Beispiel 2: 2,5-Diethoxy-4-thio(4'-methylphenyl)benzoldiazonium-sulfosalicylat (Herstellung in Wasser/N-Methylpyrrolidon)

45 45,6 g (0,15 Mol) 2,5-Diethoxy-4-thio(4'-methylphenyl)anilin wurden zu einer Lösung von 45,8 g (1,26 Mol) Salzsäure in 690 ml Wasser und 230 ml N-Methylpyrrolidon gegeben. Man kühlte die Suspension auf 0 °C und diazotierte innerhalb von einer Minute mit 30 ml (0,23 Mol) 40 %iger Natriumnitritlösung. Die Temperatur stieg dabei auf 3 °C an. Man rührte 30 Minuten nach und ließ die Temperatur dabei auf 22 °C ansteigen. Die entstandene schwarzbraune Lösung wurde einer Klärfiltration mit 5 g Aktivkohle unterworfen und innerhalb von sieben Minuten mit 38,1 g (0,15 Mol) fester 5-Sulfosalicylsäure x 2 H<sub>2</sub>O versetzt. Man rührte zunächst eine Stunde bei Raumtemperatur, kühlte dann auf 0 °C ab und rührte zur Vervollständigung der Fällung eine weitere Stunde. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, dreimal mit 60 ml

55 Ausbeute: 72,0 g (85,4 % d.Th.)

Reingehalt: 94,9 % (über Diazostickstoff)

Vergleichsbeispiel: 2,5-Diethoxy-4-thio(4'-methylphenyl)benzoldiazoniumchlorid x 1/2 Zinkchlorid

163 g (0,54 Mol) 2,5-Diethoxy-4-thio(4'-methylphenyl)anilin wurden zu einer Lösung von 480 ml (45 Mol) Salzsäure in 2,0 l Wasser und 820 ml Ethanol gegeben. Man kühlte die Suspension auf 0 °C ab und diazotierte innerhalb von zwei Minuten mit 76 ml (0,57 Mol) 40 %iger Natriumnitritlösung. Die Temperatur stieg dabei auf 6 °C an. Man rührte 30 Minuten nach, wobei die Temperatur auf 20 °C anstieg. Die entstandene schwarzbraune Lösung wurde einer Klärfiltration mit 50 g Aktivkohle unterworfen und das Volumen der Lösung mit Wasser auf 3,5 l eingestellt. Innerhalb von zwei Stunden wurde dann eine Lösung von 45,5 g (0,33 Mol) Zinkchlorid in 46 ml Wasser zudosiert. Man kühlte auf 5 °C ab und rührte eine Stunde nach bei dieser Temperatur. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit 500 ml 13 %iger Kochsalzlösung gewaschen und bei 40 °C getrocknet.

Ausbeute: 161 g (70 % d.Th.)

Reingehalt: 99 % (über Diazostickstoff)

15

Beispiel 3: 2,5-Dimethoxy-4-(N-morpholino)benzoldiazoniumsulfosalicylat

1119 g (0,5 Mol) 2,5-Dimethoxy-4-(N-morpholino)anilin wurden zu einer Lösung von 185 ml (1,75 Mol) 30 %iger Salzsäure in 2,1 l Wasser gegeben. Man filtrierte die Lösung über 10 g Aktivkohle, kühlte auf 0 °C ab und diazotierte innerhalb von einer halben Stunde mit 87,4 g (0,51 Mol) einer 40 %igen Natriumnitritlösung. Die Temperatur stieg dabei auf 5 °C an. Man rührte 30 Minuten nach und ließ die Temperatur auf 10 °C ansteigen. Die Lösung des entstandenen Diazoniumsalzes wurde anschließend einer weiteren Klärfiltration mit 10 g Aktivkohle unterworfen und innerhalb von fünf Minuten mit 191,0 g (0,75 Mol) fester 5-Sulfosalicylsäure x 2 H<sub>2</sub>O versetzt. Man rührte zunächst eine Stunde bei 10 °C, gab 347 g Kochsalz zu, kühlte dann auf 0 °C ab und rührte zur Vervollständigung der Fällung eine weitere Stunde. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, dreimal mit 100 ml Eiswasser gewaschen und bei 40 °C im Umlufttrockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 211,0 g (87,5 % d.Th.)

Reingehalt: 97,2 % (über Diazostickstoff)

30

Beispiel 4:

Ein für das Diazotypieverfahren geeigneter Papierträger wurde mit einem Vorstrich versehen. Dieser enthielt eine wäßrige SiO<sub>2</sub>-Suspension und ein Bindemittel-System, so zum Beispiel eine Polyvinylacetatemulsion oder eine wäßrige Lösung von Natriumcasinat.

Dieser Papierträger wurde mit einer Flüssigkeit folgender Zusammensetzung sensibilisiert:

50 g Citronensäure

350 g Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure (Natriumsalz)

40 60 g Aluminiumsulfat

160 g 2,5-Diethoxy-4-thio(4'-methylphenyl)benzoldiazonium-sulfosalicylat

10 000 g Wasser

Das sensibilisierte Papier wurde durch eine Vorlage belichtet und als Einkomponenten-Diazotypematerial mit einem Flüssigentwickler entwickelt.

45 35 g Natriumbenzoat

36 g Trinatriumcitrat

10 g Phloroglucin

1 000 g Wasser

Die Kopie besaß den gleichen Farbton und die gleiche Dichte, wenn man in der Sensibilisierungslösung das 2,5-Diethoxy-4-thio(4'-methylphenyl)benzoldiazonium-sulfosalicylat durch das entsprechende Zinksalz ersetzte.

55

Beispiel 5:

Eine Polyethylenterephthalatfolie mit einer beidseitigen Haftschrift aus einem Mischpolyester, einem Mischpolymerisat des Vinylidenchlorid und eines Celluloseacylesters entsprechend DE-OS 33 15 977, wird beidseitig mit Celluloseacetopropionat beschichtet und anschließend einseitig entsprechend folgendem

Rezept sensibilisiert:

900 ml Isopropanol

90 ml Wasser

45 ml Ameisensäure

5 35 g Sulfosalicylsäure

20 g 2-(2'-Hydroxyethoxy)-phenol

20 g 2,5-Diethoxy-4-thio(4-methylphenyl)benzoldiazonium-sulfosalicylat

Die sensibilisierte Folie wurde durch eine transparente Vorlage belichtet und anschließend mit Ammoniak entwickelt. Man erhielt ein braunliniges Bild. Dieses transparente Zwischenoriginal konnte auf jedes opake Lichtpausmaterial weitergepaust werden.

Bei äquimolarer Substitution der als Sulfosalicylat ab geschiedenen Diazoverbindung durch das entsprechende Zinksalz in der Sensibilisierungsrezeptur traten in den Eigenschaften der Lichtpausfolie keine Veränderungen auf.

15

#### Beispiel 6:

Ein transparentes Pauspapier mit einem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> wurde einseitig mit Celluloseacetobutyrat beschichtet und danach mit einer Flüssigkeit folgender Bestandteile sensibilisiert:

20 900 ml Isopropanol

90 ml Wasser

50 ml Ameisensäure (100 %ig)

15 g Sulfosalicylsäure

22 g N-(3-Hydroxy-4-methylphenyl)-harnstoff

25 20 g 3,5-Dihydroxybenzoesäure-N-(2-hydroxyethyl)-anilid

22 g 2,5-Dimethoxy-4-N-morpholinobenzoldiazonium-sulfosalicylat

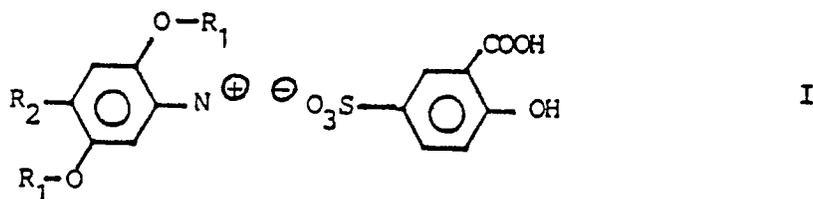
Das auf diese Weise erhaltene lichtempfindliche Transparentpapier wurde durch eine transparente Vorlage belichtet und mit Ammoniak entwickelt. An den Bildstellen entstand ein tiefbrauner Farbton. Die Kopie war als Zwischenoriginal für weitere Pausen geeignet.

30 Ersetzte man in der Sensibilisierungslösung das 2,5-Dimethoxy-4-N-morpholinobenzoldiazonium-sulfosalicylat durch 2,5-Dimethoxy-4-N-morpholinobenzoldiazoniumzinkchlorid, so wurde ein lichtempfindliches Transparentpapier mit identischen Eigenschaften erhalten.

#### 35 Ansprüche

1. Lichtempfindliche Dialkoxybenzoldiazoniumverbindung der allgemeinen Formel I

40



45

in der

R<sub>1</sub> verzweigtes oder unverzweigtes (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl und

R<sub>2</sub> gegebenenfalls durch (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Alkyl-substituiertes Thiophenyl, die N-Morpholino- bzw. N-Piperidino-

50 Gruppe

bedeuten.

2. Diazoniumverbindung nach Anspruch 1, in der

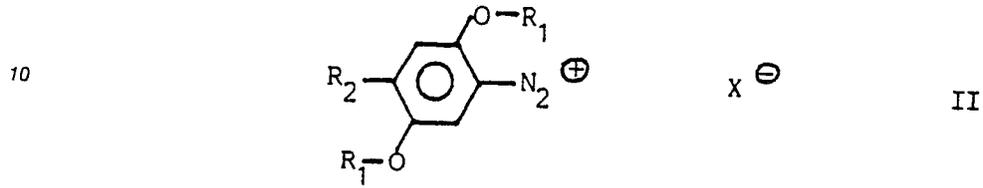
R<sub>1</sub> Methyl und

R<sub>2</sub> die N-Morpholino-Gruppe

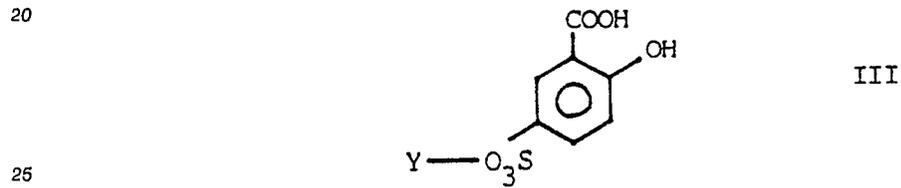
55 bedeuten.

3. Diazoniumverbindung nach Anspruch 1, in der  
 R<sub>1</sub> Ethyl und  
 R<sub>2</sub> Thio-(4-methylphenyl)  
 bedeuten.

5 4. Verfahren zur Herstellung der Dialkoxybenzoldiazoniumverbindung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel II



15 worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> die angegebenen Bedeutungen haben und  
 X das Anion einer starken Säure ist  
 mit einer Verbindung der allgemeinen Formel III



wobei Y ausgewählt ist aus der Gruppe Wasserstoff und Salz bildendes Anion,  
 in an sich bekannter Weise umgesetzt und isoliert.

30 5. Verwendung der lichtempfindlichen Dialkoxybenzoldiazoniumverbindung nach Ansprüchen 1 bis 3 in  
 lichtempfindlichem Diazotypiematerial.

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
1	Y,D DE-A-3 202 208 (ANDREWS PAPER AND CHEMICAL) * Ansprüche 1-3; Seite 20, Zeilen 4-7,30-31; Seite 21, Zeilen 20-32; Seite 31, Zeile 29 * ---	1-5	G 03 C 1/54
3	Y CHEMICAL ABSTRACTS, Band 107, Nr. 18, November 1987, Seite 766, Zusammenfassung Nr. 165617x, Columbus, Ohio, US; & JP-A-62 90 283 (TOPPAN PRINTING CO., LTD) 24-04-1987 * Zusammenfassung * & CHEMICAL ABSTRACTS, CHEMICAL SUBSTANCE INDEX, Band 107, Nr. CS1, Seite 1054; Benzenediazonium -3,5-bis(trifluoromethyl)-salt with 2-hydroxy-5-sulfobenzoic acid(1:1), (P165617x) -----	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			G 03 C 1/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19-05-1989	Prüfer BOLGER W.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	