

Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der vorsensibilisierten Druckfolien

VON PROF. DR. O. SÜS, DR. J. MUNDER UND DR. H. STEPPAN
KALLE AG., WIESBADEN-BIEBRICH

Veröffentlicht anlässlich des 100-jährigen Bestehens der Farbwerke Hoechst AG. am 11. Januar 1963

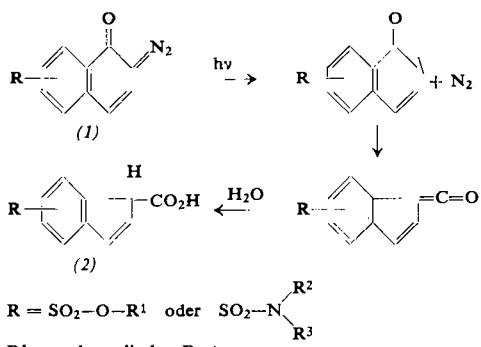
Die technische Entwicklung des Offsetdrucks und verwandter Verfahren hat durch die Einführung vorbeschichteter Folien, die mit Diazoverbindungen sensibilisiert sind, einen neuen Impuls erfahren. Die ersten vorsensibilisierten Folien wurden vor 20 Jahren hergestellt. Erforderlich war die Synthese von Diazoverbindungen, die eine ausreichende Stabilität, insbesondere auf metallischen Trägern, aufweisen und den drucktechnischen Anforderungen genügen.

Einleitung

Vorsensibilisierte Druckfolien für den Offsetdruck bestehen aus einem Träger (Aluminium, Papier u. ä.), der mit einer lichtempfindlichen Schicht versehen ist. Bei der Belichtung unter einer transparenten Vorlage verändert sich diese Schicht chemisch und physikalisch derart, daß mit Entwicklerlösungen die vom Licht getroffenen Stellen (Positiv-Verfahren) oder die nicht belichteten Stellen (Negativ-Verfahren) entfernt werden können. Durch eine Nachbehandlung, zumeist mit schwach sauren Kolloid-Lösungen, wird die Differenzierung von belichteten und unbelichteten Stellen vervollständigt. Das so auf der Oberfläche des Trägers erzeugte Bild besteht aus hydrophoben Bereichen, welche die fette Druckfarbe aufnehmen, und aus hydrophilen Bereichen, welche die fette Druckfarbe abstoßen.

1. Positiv-Verfahren mit o-Diazochinonen

Technische Bedeutung haben bisher nur o-Diazochinone der Naphthalinreihe vom Typ (1) erlangt. Man erhält diese Verbindungen aus den entsprechenden Diazochinon-sulfonsäurechloriden [1], die sich mit organischen Hydroxyverbindungen im schwach alkalischen



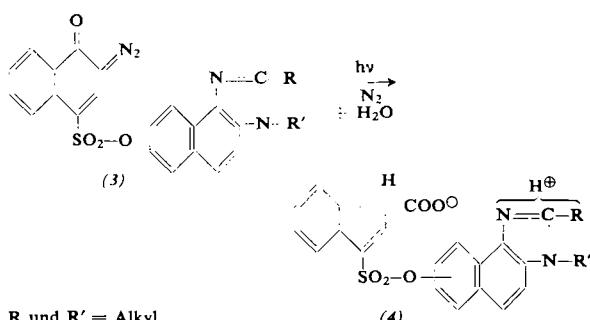
[1] DBP. 865410 (2. Febr. 1953) Kalle, Erf.: O. Süs, W. Neugebauer, T. Scherer u. M. P. Schmidt

Medium oder mit Aminen schon bei neutraler Reaktion zu den Estern bzw. Amiden umsetzen lassen [1–3]. Be merkenswert ist, daß die Diazogruppe dabei nicht zerstört wird.

Bei der Belichtung entstehen [4] Indencarbonsäuren (2), die mit einer wäßrig-alkalischen Lösung von der belichteten Folie abgewaschen werden können. An den unbelichteten Stellen bleibt die lipophile Diazoverbindung erhalten. Man erhält dem Original entsprechende, positive Druckbilder [3, 5, 6].

2. Negativ-Verfahren mit basisch substituierten o-Diazochinonen

Mit o-Diazochinonen der Naphthalinreihe lassen sich negative Kopierschichten herstellen, wenn man sie mit basischen Resten substituiert (3).



An den vom Licht getroffenen Stellen der Folie entsteht auch hier eine Indencarbonsäure (4), deren Carboxylgruppe mit der basischen Gruppe ein inneres Salz

[2] DBP. 854890 (18. Dez. 1952) Kalle, Erf.: M. P. Schmidt.

[3] DBP. 938233 (26. Jan. 1956) Kalle, Erf.: W. Neugebauer u. F. Endermann.

[4] O. Süs, Liebigs Ann. Chem. 556, 65 (1944).

[5] DBP. 865109 (29. Jan. 1953) Kalle, Erf.: M. P. Schmidt.

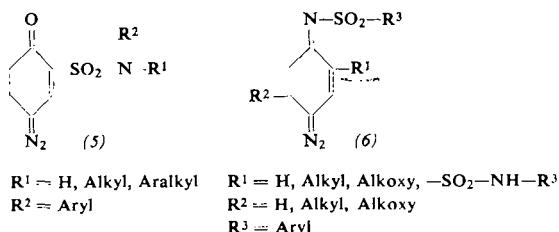
[6] US-Pat. 2772972 (4. Dez. 1956) General Anilin Film Corp., Erf.: C. E. Herrick jr., Ch. Forks, P. T. Woitach jr. u. E. J. Trojnar (entspr. DAS. 1108079).

bildet. Behandelt man die belichtete Folie mit verdünnten Säuren (z. B. Phosphorsäure), so wird das unbelichtete, basische Material (3) bevorzugt abgelöst. Man erhält ein negatives Bild des Originals [7-9].

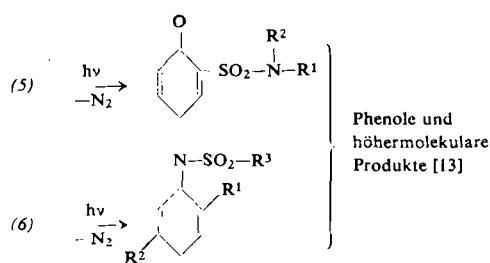
3. Negativ-Verfahren mit p-Diazochinonen

a) Schichtmaterialien

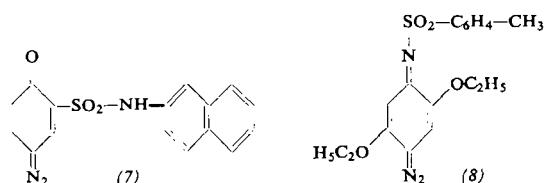
Größere technische Bedeutung für die Herstellung negativer Druckformen haben p-Diazochinone und p-Iminodiazochinone der allgemeinen Formel (5) und (6) erlangt [10-12].



Bei der Belichtung dieser Verbindungen entstehen unter Stickstoffabspaltung Carbene, die polymerisieren [13].



Die höhermolekularen Produkte sind in organischen Lösungsmitteln, verdünnten Alkalien oder Säuren weniger löslich als die unveränderten Diazoverbindungen. Bei der Entwicklung (vornehmlich mit schwachen Alkalien) verbleibt an den belichteten Stellen der Druckfolie das hydrophobe, lipophile Zersetzungprodukt der Diazoverbindung, während an den unbelichteten Stellen die unzersetzte Diazoverbindung entfernt und die hydrophilisierte Unterlage freigelegt wird.



[7] DBP. 928621 (6. Juni 1955) Kalle, Erf.: M. P. Schmidt, O. Süs, W. Neugebauer, J. Bartheneier u. A. Rebenstock.

[8] DBP. 930608 (21. Juli 1955) Kalle, Erf.: O. Süs, M. P. Schmidt, W. Neugebauer, J. Bartheneier u. A. Rebenstock.

[9] DBP. 1047622 (9. Juli 1959) Kalle, Erf.: O. Süs.

[10] DBP. 960335 (21. März 1957) Kalle, Erf.: M. P. Schmidt u. O. Süs.

[11] DBP. 901500 (11. Jan. 1954) Kalle, Erf.: M. P. Schmidt u. O. Süs.

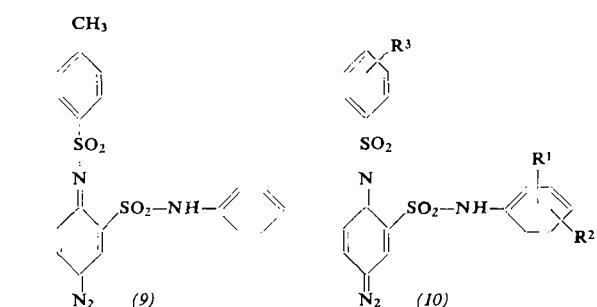
[12] DBP. 1104824 (2. Nov. 1961) Kalle, Erf.: O. Süs, J. Mundt u. H. Steppan.

[13] O. Süs, K. Möller u. H. Heiss, Liebigs Ann. Chem. 598, 123 (1956).

Die Verbindung (7) ist thermisch stabil, aber nur mäßig lichtempfindlich, während (8) eine gute Lichempfindlichkeit, aber eine geringe thermische Stabilität aufweist. Ein Gemisch aus (7) und (8), auf eine Trägerfolie aufgebracht, ergab ein vorsensibilisiertes Material mit ausreichender Lichempfindlichkeit. Die Verwendung des Gemisches hatte aber den Nachteil, daß die im Licht gebildeten Zersetzungprodukte gegenüber den Entwicklerlösungen verschieden resistent waren. Dies führte zur Schwächung der Bildschablone durch teilweise Entfernung des weniger resistenten Teils [Zersetzungprodukt von (7)]. Außerdem begrenzte die mangelnde thermische Stabilität der Verbindung (8) die Lagerfähigkeit des Materials.

Es lag daher nahe, die Prinzipien der beiden Verbindungen (7) und (8) zu vereinen, d. h. eine Sulfonamidgruppe in m-Stellung zur Diazogruppe eines p-Iminodiazochinons vom Typ (8) einzuführen. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß eine stark positive Ladung, wie sie vom Schwefel der Sulfonamidgruppe getragen wird, die Ursache der thermischen Stabilität von (7) ist.

Die erste Verbindung der neuen Reihe (9) war infolge zu geringer Entwicklerresistenz des im Licht gebildeten



$R^1, R^2, R^3 = \text{Alkyl, Alkoxy, Halogen}$

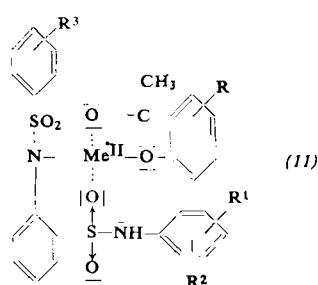
Zersetzungproduktes und zu geringer Lichempfindlichkeit noch nicht brauchbar. Da die (positiv geladenen) Sulfogruppen die Lichempfindlichkeit vermindern, lag es nahe, deren Wirkung durch Einführung negativierender Gruppen, wie Halogen, Alkoxy, Alkyl u. ä., abzuschwächen. Eine große Zahl derartig substituierter Verbindungen wurde synthetisiert. Überraschenderweise brachten Alkylgruppen die größte Steigerung der Lichempfindlichkeit. Methylsubstituierte Verbindungen waren gleichzeitig die besten Filmbildner, zeigten die größte Haftfestigkeit auf dem Träger und nahmen die fette Druckfarbe wesentlich besser auf als die nicht substituierten Verbindungen. Insgesamt haben sie alle guten Eigenschaften der Verbindung (8) und sind außerdem wesentlich besser lagerfähig.

b) Entwickler

Die im Licht entstehenden Zersetzungprodukte der Verbindungen vom Typ (10) können Komplexsalze bilden: Die Sulfiminogruppe geht bei der Belichtung in eine Sulfonamidgruppe über, deren H-Atom durch Metalle ersetzt werden kann. Es bilden sich dann Chelate mit der benachbarten $-\text{SO}_2$ -Gruppe. Durch Zusatz von Metallionen zur Entwicklerlösung sollte sich also die

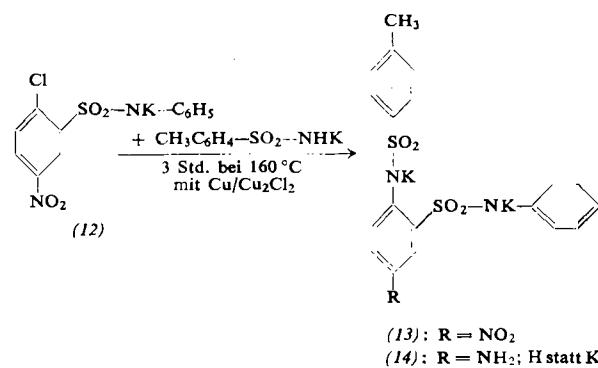
Differenzierung zwischen belichteten und unbelichteten Stellen und die Entwicklerresistenz der belichteten Teile verbessern lassen.

Besonders stabile Komplexe werden mit den Erdalkalijionen gebildet. Erdalkalihydroxyde oder -phosphate sind aber in der Entwicklerlösung (3-proz. wäßrige Lösung von Trinatriumphosphat) zu schwer löslich. Sie mußten mit Hilfskomplexbildnern hinreichend wasserlöslich gemacht werden. Deren Komplexbildungskonstante muß aber so niedrig sein, daß das Erdalkali-Ion beim Entwicklungsprozeß aus dem Komplex entlassen wird und zur Komplexbildung mit dem Zersetzungspunkt der Diazoverbindung zur Verfügung steht. Geeignete Hilfskomplexbildner sind 2-Hydroxyacetophenon-Derivate, Salicylsäure u. ä. Sie geben das Erdalkali-Ion bei der Entwicklung vermutlich nicht völlig frei, sondern bleiben mit ihm etwa so vereinigt, wie es in Formel (III) dargestellt ist.



Die belichteten Stellen der Folien werden dadurch zusätzlich vor dem Angriff des alkalischen Entwicklers geschützt.

c) Darstellung der p-Iminodiazochinon-m-arylsulfonamide



1-Chlor-4-nitrobenzol-2-sulfonsäurechlorid wird mit Anilin zum Anilid umgesetzt ($F_p = 169\text{--}170^\circ\text{C}$). Durch Erhitzen des Kaliumsalzes (12) mit dem Kaliumsalz des p-Toluolsulfonamids in Nitrobenzol und in Gegenwart von Kupferpulver erhält man (13), aus dem man das freie Amid durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure gewinnt. Zur Reinigung wird das Produkt in das Dinatriumsalz verwandelt und dieses aus Wasser umkristallisiert. Das reine Amid schmilzt bei $168\text{--}169^\circ\text{C}$. Reduktion der Nitrogruppe in natronalkalischer Lösung mit Natriumdithionit liefert das Amin (14), das beim Neutralisieren des Ansatzes mit Säure ausfällt ($F_p = 173^\circ\text{C}$). Man diazotiert das Amin in einem Gemisch aus Dimethylformamid und Salzsäure mit Natriumnitrit.

Das Iminodiazochinon (9) fällt beim Verdünnen der Lösung in gelben Kristallen aus. Es kann durch Lösen in Aceton und Wiederausfällen mit Äther gereinigt werden; $F_p = 170^\circ\text{C}$ (Zets.).

4. Negativ-Verfahren mit Diphenylamin-diazoniumsalzen

Eine weitere Neuentwicklung auf dem Gebiet des Offsetdrucks basiert auf der Verwendung von Verbindungen, die man bei der sauren Kondensation von Diazo-verbindingen des 4-Amino-diphenylamins mit Form-aldehyd [14] erhält. Diese Reaktion liefert höhermolekulare Diazoniumsalze, deren Konstitution noch nicht völlig geklärt ist. Es kann aber mit Sicherheit angenommen werden, daß die einzelnen Diazodiphenylamin-Moleküle im Kondensationsprodukt durch Methylen-brücken miteinander verknüpft sind. Diese polyfunktionellen Diazo-verbindingen haben unter der Bezeichnung „Gerbdiazos“ Bedeutung erlangt. Den Trivialnamen verdanken sie ihrer Eigenschaft, wie das Di-chromat Kolloide zu gerben.

Bei der Belichtung der wasserlöslichen Verbindungen entstehen in Wasser unlösliche, lipophile Zersetzungprodukte. Die belichtete Folie kann daher einfach mit Wasser entwickelt werden. Eine oberflächlich verseifte Celluloseacetat-Folie, die mit einer solchen höhermolekularen Diazoverbindung beschnichtet ist [15], befindet sich seit 1940 im Handel. Versuche, ein solches Material mit Metall, das wegen seiner Maßbeständigkeit bevorzugt wird, als Träger herzustellen, hatten zunächst keinen Erfolg. Eine Wende trat ein, als es durch Vorbehandlung des Trägers gelang, Metall und Diazoverbindung durch eine Zwischenschicht zu trennen. Man erreichte damit eine Stabilisierung der Diazoverbindung und eine gute Verankerung der Belichtungsprodukte auf dem Träger (Aluminium). Für die Vorbehandlung der Folie wurden verschiedene Wege vorgeschlagen:

- a) Die Aluminiumfolie wird in einer wäßrigen Natrium-silicat-Lösung schwach erwärmt [16]. Wahrscheinlich entstehen dabei durch Reaktion des Silicates mit dem an der Oberfläche vorhandenen Aluminiumoxyd Natrium-aluminium-silicate, die als Ionenaustauscher wirken und die Schicht der Diazoniumsalze salzartig binden können. Das bei der Belichtung primär entstehende Carben kann gleichfalls mit der Kieselsäure-Zwischen-schicht reagieren, vermutlich unter Bildung von Kiesel-säureestern [17]. Eine lagerfähige Negativ-Folie auf dieser Basis wird von der Minnesota Mining and Manufacturing Comp. hergestellt.

b) Man behandelt die Aluminiumfolie mit einer wäßrigen Lösung von Polyacrylsäure oder anderen hoch-

[14] DRP. 596731 (9. Mai 1934) Kalle, Erf.: *M. P. Schmidt* u. *R. Zahn*.

[15] DRP. 876951 (18. Mai 1953) Kalle, Erf.: *M. P. Schmidt*.

[16] US-Pat. 2714066 (26. Juli 1955) Minnesota Mining & Manu-facturing Comp., Erf.: *C. L. Jewett* u. *J. M. Case*.

[17] Vgl. auch *G. Berger*, Chem. Weekbl. 38, 42 (1941).

molekularen Carbonsäuren, z. B. Carboxymethylcellulose [18]. Auch in diesem Falle tritt eine Oberflächenreaktion ein. Vermutlich reagieren die dem Träger zugewendeten Carboxylgruppen mit der Metalloberfläche

[18] DBP. 1091433 (20. Apr. 1961) Minnesota Mining & Manufacturing Comp., Erf.: C. L. Jewett, J. M. Case u. J. F. Dowdall; US.-Pat. 2760431 (28. Aug. 1956) A. B. Dick, Erf.: J. L. Beatty.

unter Bildung von Salzen, während vom Träger abgewandte Carboxylgruppen die Diazoniumsalz-Schicht binden. Die bei der Belichtung entstehenden Produkte dürften sich wiederum esterartig mit der Zwischenschicht verbinden, die ihrerseits fest auf dem Träger haftet.

Eingegangen am 5. Juli 1962 [A 249]

Zur Kinetik des homogenen Zerfalls von Chlorkohlenwasserstoffen in der Gasphase

VON DR. F. ERBE, DR. TH. GREWER UND DR. K. WEHAGE [*]

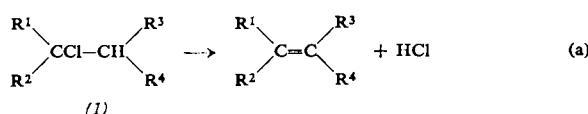
FARBWERKE HOECHST AG., VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING, FRANKFURT/MAIN

*Veröffentlicht anlässlich des 100-jährigen Bestehens der Farbwerke Hoechst AG.
am 11. Januar 1963*

Chlorkohlenwasserstoffe spalten bei höherer Temperatur unter Bildung von Doppelbindungen Chlorwasserstoff ab. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion hängt von der Struktur des Chlorkohlenwasserstoffs ab. Es wurde untersucht, wie die Geschwindigkeit der homogenen Chlorwasserstoffabspaltung in der Gasphase durch die Länge der Kohlenstoffkette, durch ein zweites Chloratom im Molekül und durch eine Doppelbindung beeinflußt wird. Die Reaktionen sind erster Ordnung; die Zerfallsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette in geringem Maße an. Bei einem zweiten Chloratom im Molekül nimmt die Geschwindigkeit in der Reihenfolge -CHCl-CHCl-<-CH₂-CHCl-<-CH₂-CCl₂- zu. Bei einer Doppelbindung in α- oder β-Stellung zum Chloratom wächst sie in der Reihenfolge α-Chlorolefin < Chlorkalan < β-Chlorolefin.

1. Einleitung

Chlorkohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel (1) spalten bei höherer Temperatur Chlorwasserstoff unter Bildung einer Doppelbindung ab:



Die Kinetik dieses Zerfalls ist bereits an einigen Beispielen untersucht worden [1–16], vor allem von Barton, Howlett et al. [2–11]. In fast allen Fällen folgte der Zerfall einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Der Zerfall einiger Chlorkohlenwasserstoffe ließ sich durch Inhibitoren (z. B. Propylen) hemmen [2, 5, 7]; zum Teil setzte die Reaktion erst nach einer Induktionszeit ein. Barton und Howlett schlossen daraus auf eine Kettenreaktion. In den meisten Fällen ließ sich der Zerfall der Chlorkohlenwasserstoffe nicht durch Inhibitoren beeinflussen. Hier nahm die Geschwindigkeitskonstante in den untersuchten Fällen mit sinkendem Druck ab, was die Annahme nahelegt, daß es sich um unimolekulare Reaktionen handelt. [8].

[*] Jetzt Elektrochemische Werke München A.G.

[1] D. Bearly, G. B. Kistiakowsky u. C. H. Stauffer, J. Amer. chem. Soc. 58, 43 (1936).

[2] D. H. R. Barton u. K. E. Howlett, J. chem. Soc. (London) 1949, 155, 165.

[3] D. H. R. Barton u. P. F. Onyon, Trans. Faraday Soc. 45, 725 (1949).

Wir haben die Zerfallsgeschwindigkeiten von Chlorkohlenwasserstoffen mit längerer Kohlenstoffkette gemessen. Das Ziel unserer Untersuchungen war, festzustellen, wie sich die folgenden Strukturmerkmale auf die Abspaltung von Chlorwasserstoff auswirken:

1. die Länge der Kohlenstoffkette,
2. die relative Lage mehrerer Chloratome,
3. eine Doppelbindung.

[4] D. H. R. Barton u. A. J. Head, Trans. Faraday Soc. 46, 114 (1950).

[5] D. H. R. Barton u. K. E. Howlett, J. chem. Soc. (London) 1951, 2033.

[6] D. H. R. Barton, A. J. Head u. R. J. Williams, J. chem. Soc. (London) 1951, 2039.

[7] K. E. Howlett, Trans. Farad. Soc. 48, 25, 35 (1952).

[8] K. E. Howlett, J. chem. Soc. (London) 1952, 4487.

[9] R. I. Williams, J. chem. Soc. (London) 1953, 113.

[10] K. E. Howlett, J. chem. Soc. (London) 1953, 945.

[11] A. M. Goodall u. K. E. Howlett, J. chem. Soc. (London) 1954, 2596.

[12] H. Heydtmann, Dissertation, Universität Frankfurt/M. 1960.

[13] H. Hartmann, H. Heydtmann u. G. Rinck, Z. physik. Chem. N.F. 28, 71, 85 (1961).

[14] H. Heydtmann u. G. Rinck, Z. physik. Chem. N.F. 30, 250 (1961).

[15] E. S. Swinbourne, J. chem. Soc. (London) 1960, 4668.

[16] A. MacColl u. R. H. Stone, J. chem. Soc. (London) 1961, 2756.