



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 75151

C (45) Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(51) Kv.ik.4/Int.Cl.4 C 07 C 143/78, C 07 D 295/22,
G 03 C 1/58

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus – Patentansökning	800224
(22) Hakemispäivä – Ansökningsdag	25.01.80
(23) Alkupäivä – Giltighetsdag	25.01.80
(41) Tullut julkiseksi – Blivit offentlig	30.07.80
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm – Ansökan utlagd och utskriften publicerad	29.01.88
(86) Kv. hakemus – Int. ansökan	
(32) (33) (31) Pyydetty etuoikeus – Begärd prioritet	29.01.79
Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tysk- land(DE) P 2903342.9	

- (71) Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Siegfried Scheler, Wiesbaden, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Diatsotypiamateriaaleissa kytkentäkomponentteina käyttökelpoisia 2-hydroksi-naftaleenijohdannaisia ja niiden käyttö - 2-hydroxinaftalenderivat användbara som kopplingskomponenter i diazotypimaterial

Keksintö kohdistuu 2-hydroksinaftaleenijohdannaisiin ja niiden käyttöön kytkentäkomponentteina diatsotypiamateriaaleissa.

Yhdisteet kuten 2,3-dihydroksinaftaleeni ja 2,3-dihydroksinaftaleeni-6-sulfonihapon, 2-hydroksinaftaleeni-3,6-disulfonihapon ja 2-hydroksinaftaleeni-3,7-disulfonihapon suolat ovat tunnettuja ja niitä käytetään esimerkiksi sinikytkeäineina diatsotypiassa. Niitä käytetään myös yhdessä keltaista tai ruskeaa kytkvien komponenttien kanssa mustana kopioivan diatsotypiamateriaalin säätämisessä.

Eräs 2,3-dihydroksinaftaleenin epäkohta on sen suuri kytkentäaktiiviteetti, joka aiheuttaa valottamattomissa diatsotypiamateriaaleissa epäsuotavan etukäteiskytkennän ja siten vähäisen säilyvyyden ja varastoitavuuden. Epäkohta on myös se, että erilaisia optisia tiheyksiä sisältävästä kopioitavasta alkuperäiskuvasta, ns. "puolisävykuvasta", muodostuu kehitettäessä erivärisiä tiheysarvoja sisältävä diatsokopio. Toisaalta tapahtuu 2,3-dihydr-

oksinaftaleeni-6-sulfonihapon, 2-hydroksinaftaleeni-3,6-disulfonihapon ja 2-hydroksinaftaleeni-3,7-disulfonihapon suolojen vaikutuksesta, joista erikoisesti natriumsuolat ovat merkittäviä, kytkentä tavanomaisten p-fenyleenidiamiinityyppejä olevien diatsoyhdisteiden kanssa tavallisesti liian hitaasti. Erikoisen haitallinen tämä epäkohta on silloin, kun diatsotypiamateriaali, joka sisältää hitaasti kytkeviä komponentteja, kehitetään normaalissa lämpötilassa kuivalla ammoniakkikaasulla painetta käyttäen. Ympäristöystävällisyytensä vuoksi suositeltua painekaasukehitystä käytettäessä tällaiset diatsotypiamateriaalityypit antavat vain heikkoja, vihertävänsävyisiä, harmaita värisävyjä. Epäkohta on myös se, että 2,3-dihydroksinaftaleeni-6-sulfonihapon, 2-hydroksinaftaleeni-3,6-disulfonihapon ja 2-hydroksinaftaleeni-3,7-disulfonihapon natriumsuolat ovat käytännöllisesti katsoen liukenemattomia orgaanisiin liuottimiin. Ne eivät siten sovellu herkistämiseen orgaanisessa faasissa, mitä käytetään valmistettaessa kalvotyyppisiä läpinäkyviä diatsotypiamateriaalia.

On myös tunnettua käyttää 2-hydroksi-3-naftoehappoamideja (DE-kuulutusjulkaisu 1 178 704) ja 6-asemassa halogeenilla tai alkoksilla substituoituja 2-hydroksi-3-naftoehappoamideja (DE-kuulutusjulkaisu 1 572 078) sinistä väriä kytkevinä komponentteina diatsotypiamateriaaleissa. Näiden yhdisteiden epäkohtana on epäsuotavan suuri kuvataustan optinen tiheys pitkäaaltoisessa ultraviolettissa ja lyhytaaltoisessa näkyvässä spektrialueessa. Näiden sinikytkentäaineiden haitallisina epäkohtana on kuitenkin niiden atsoväriaineiden riittämätön valonkesto, joita kytkennässä muodostuu käytettäessä tavanomaisia diatsoyhdisteitä. Atsovärien hyvä valonkesto on kuitenkin toivottavaa silloin, kun halutaan kopio, esimerkiksi teknillinen piirros, jonka täytyy kestää pitkähköjä aikoja auringonvalossa, tai diatsovälioriginaali, jota käytetään lisädiatsokopioiden valmistamiseen ja joka tällöin joutuu alttiiksi kaupallisten kopiolamppujen aktiiviselle valolle.

Erikoisen suuria vaatimuksia diatsotypia-atsoväriaineiden valonkestolle asetetaan diatsomikrofilmikopioissa. Nämä kopiot joutuvat niiden sisältämää tietomäärää tutkittaessa käytetyissä luku- ja suurennuslaitteissa alttiiksi erittäin suurelle säteilykuormitukselle - näkyvää ja ultraviolettivaloa, lämpösäteilyä - näihin laitteisiin sijoitettujen valolähteiden vaikutuksesta. Tapahtuu usein, että diatsomikrofilmikopiot, jotka ovat olleet alttiina pitkähköjä aikoja lukulaitteisiin sijoitettujen heh-

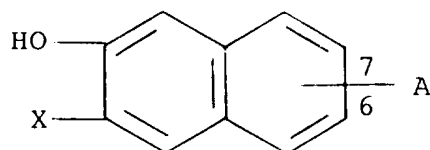
kulamppujen vaikutukselle, ovat haalistuneet niin paljon, että niiden sisältämä informaatio on vain vaikeasti luettavissa.

Diatsotypia-atsoväriaineiden valonkeston parantamiseksi on jo ehdotettu käytettäväksi myös 2-hydroksi-3-naftoehappoamideja, joiden 6-asemassa on sulfonamidoryhmä (DE-patenttihakemus 2 811 981.5). Nämä yhdisteet kytkeytyvät diatsotypiassa tavanomaisen diatsoyhdisteiden kanssa sinisiksi, hyvän valonkeston omaaviksi atsoväriaineiksi. Tosin näiden yhdisteiden kytkentänopeus, erikoisesti painekaasukehityksessä ja tavanomaisessa kehityksessä kostealla ammoniakkaasulla matalissa lämpötiloissa ei aina ole käytännössä täysin riittävä.

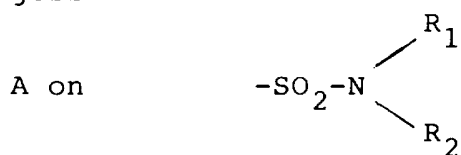
Julkaisusta Landau-Bericht, "Kupplungskomponenten", Heft 9 - 17, 1962, tunnetaan 2,3-dihydroksinaftaleeni-6-sulfonamideja ja 2-hydroksinaftaleeni-3,6- ja -3,7-disulfonamideja, jolloin sulfonamidiryhmien toinen tai molemmat vetyatomit on korvattu etyyli-, hydroksietyyli- tai dietyyliaminoetyyliryhmillä. Nämä yhdisteet kytkeytyvät punertavansinisestä violettiin oleviksi atsoväriaineiksi, joiden valonkesto on vain kohtalainen.

Edelleen tunnetaan pääasiassa negatiivikopioiden valmistamiseksi diatsotypiamateriaaleja, jotka sisältävät veteen liukeneviamattomia diatsoiminoyhdisteitä, jolloin valonherkkä kalvo on tehty alkaliseksi ja jolloin sinikytkentäaineena käytetään 2,3-dihydroksinaftaleeni-6-sulfanilidia (US-patenttijulkaisu 4 055 425). Käytettäessä tätä menetelmää positiivikopioiden valmistamiseen se osoittautui kalvon lisäsäädön vuoksi happamelle pH-alueelle monimutkaiseksi. Lisäksi tämän materiaalin kytkentänopeus tavanomaisessa tai erikoisesti painekaasukehityksessä ei ole riittävä.

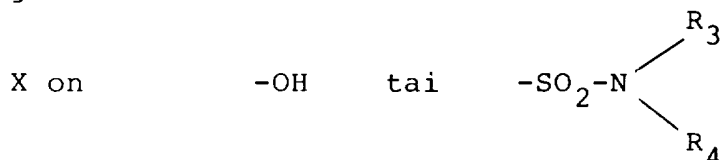
Keksinnön tarkoituksena on siten aikaansaada uusia yhdisteitä, joissa edellämainittuja epäkohtia ei esiinny lainkaan tai niitä esiintyy vain erittäin vähäisessä määrässä ja jotka ovat erikoisesti atsoväriaineissa valonkeston suhteen huomattavasti parempia kuin ennestään tunnetut yhdisteet. Tämä tarkoitus saavutetaan 2-hydroksinaftaleenin johdannaisilla, joilla on yleinen kaava



jossa



ja



ja R_1 ja R_3 ovat kumpikin vety, ja R_2 on sama kuin R_4 ja ne tarkoittavat alemmilla alkyyliryhmillä mahdollisesti substituotua sykloheksyyliä, fenyyli(alempi alkyyli) tai alemmalla alkyylillä, alemmalla alkoksilla, alemmalla halogeenialkyylillä, (alempi alkyyli)-substituoiduilla aminoryhmillä tai halogeenilla substituotua fenyyliä, tai R_1 ja R_2 ja/tai vastaavasti R_3 ja R_4 yhdessä typpi-atomin kanssa, johon ne ovat liittyneet, tarkoittavat mahdollisesti alemmalla alkyylillä substituoituja 5 - 7-jäsenisiä heterosykliisiä ryhmiä.

Erikoisen edullisia ovat sellaiset 2-hydroksinaftaleeni-johdannaiset, joissa X on hydroksiryhmä. Nämä yhdisteet soveltuvat niiden kasvaneen kytkentänopeuden vuoksi erikoisesti käytettäviksi yhdessä hitaasti kytkeytyvien diatsoyhdisteiden kanssa, joita tavallisesti käytetään kaksikomponenttidiatsomateriaaleissa. Tällöin ovat edullisia sellaiset johdannaiset, joissa A on sulfonamiditähde, jossa R_1 tarkoittaa vetyä ja R_2 vähintään yhdellä alemmalla alkyyli-, alemmalla alkoksi-, alemmalla halogeenialkyyli- tai di-(alempi alkyyli)aminoryhmällä ja/tai halogeenilla substituotua fenyyliä, edullisesti vähintään yhdellä metyyli- tai trifluorimetyyli-ryhmällä ja/tai kloorilla substituotua fenyyliä.

Myös sellaiset 2-hydroksinaftaleenin johdannaiset ovat sopivia, joissa X tarkoittaa sulfonamidoryhmää. Tämän tyyppiset yhdisteet soveltuvat niiden vähäisemmän kytkentänopeuden vuoksi käytettäviksi erikoisen hyvin yhdessä nopeasti kytkeytyvien diatsoyhdisteiden kanssa, joita tavallisesti käytetään yksikomponenttidiatsotypiamateriaaleissa. Näissä yhdisteissä tarkoittavat R_1 ja R_3 vetyä ja R_2 ja R_4 tarkoittavat vähintään yhdellä metyyli-ryhmällä ja/tai kloorilla substituotua fenyyliä.

Uusia yhdisteitä käytetään diatsotypiassa erikoisen edullisesti tapauksissa, joissa käytetään liuottimiin perustuvia herkistekoostumuksia; vesipitoisissa koostumuksissa käytettäviksi ovat edullisia sellaiset yhdisteet, joissa R_1 ja R_3 tarkoittavat vetyä ja R_2 ja R_4 tarkoittavat fenyyliä, joka on substituoitu suolan muodostavalla emäksisellä tähteellä, esimerkiksi dialkyyliaminoryhmällä, tai R_1 ja R_2 ja/tai vastaavasti R_3 ja R_4 muodostavat syklisen emäksisen tähteen.

Tämä voi olla sellaisenaan, suolana, raskasmetallikompleksisuolana tai kvaternäärisenä ammoniumsuolana. Suolanmuodostus emäksisessä tähteessä voi tapahtua tunnetulla tavalla jokaisen hapon kanssa, joka muodostaa pysyvän amiinisuolan. Edullisesti käytetään hydroklorideja. Kompleksisina raskasmetallisuoloina ovat sinkkikloridikompleksisuolat suositeltavia.

Esimerkkejä keksinnön mukaisista 2-hydroksinaftaleenin johdannaisista, joita voidaan käyttää edullisesti kytkentäkomponentteina diatsotypiamateriaaleissa, on esitetty yhdessä niiden sulamis- ja tai hajaantumislämpötilojen kanssa mukaan liitetystä kaavakokoelmassa.

Keksinnön mukaisia 2-hydroksinaftaleenijohdannaisia voidaan valmistaa tavalla, joka on esitetty seuraavassa 2,3-dihydroksinaftaleeni-6-sulfonamideja koskevana.

2,3-dihydroksinaftaleeni-6-sulfonihapon (Na-suola), tunnetaan teknisesti nimellä "dinolisuola" ("Dinolsalz"), annettiin reagoida fenyyli-sulfonyylikloridin kanssa Schotten-Baumann'in mukaan $60 - 70^{\circ}\text{C}$:ssa ja pH-arvossa $7 - 8$. 2,3-difenyyli-sulfonyylioksinäftaleeni-6-sulfonihapoksi (Na-suola). Tämä muutettiin eristämisen ja kuivauksen jälkeen ylimäärin käytetyn fosforioksidikloridin kanssa vastaavaksi sulfonyylikloridiksi. Reaktioseosta sekoitettiin jääveteen ja 2,3-difenyyli-sulfonyylioksinäftaleeni-6-sulfonyylikloridi eristettiin värittömänä kiteisenä aineena (sp. $151 - 152^{\circ}\text{C}$). Sulfonyylikloridi saatettiin reagoimaan ryhmillä R_1 ja R_2 substituoitujen amiiniemästen kanssa tolueenissa $100 - 115^{\circ}\text{C}$:ssa, jolloin saatiin vastaavia 2,3-difenyyli-sulfonyylioksinäftaleeni-6-sulfonamideja, jotka saostuivat ensin öljymäisinä, mutta käsiteltäessä laimennetulla suolahapolla jähmettyivät nopeasti värittömiksi kiteisiksi yhdisteiksi. Fenyyli-sulfonyylisuojarahmian poistaminen tapahtui sitten kuumentamalla lyhytaikaisesti alkalisisessa vesiliuoksessa $80 - 90^{\circ}\text{C}$:ssa (höyryhaudelämpötilassa). Tehtäessä alkalinen liuos happameksi saostuivat 2,3-dihydroksinaftaleeni-6-

sulfonamidit, jotka ensin erottuivat öljymäisinä, mutta muuttuivat kiteisiksi lyhyen ajan jälkeen lisättäessä siemenkiteitä tai hangattaessa astian seinää. (Saanto 70 - 80 % teoreettisesta las-tettuna dinolisuolasta.)

2-hydroksinaftaleeni-3,6- ja -3,7-disulfonamidien valmis-tus tapahtuu vastaavalla tavalla, paitsi että näiden yhdisteiden synteessissä käytetään lähtömateriaalina 2-hydroksinaftaleeni-3,6- tai vastaavasti -3,7-disulfonihappoa (Na-suola). Tässä synteesis-sä välituotteena saatava 2-fenyylisulfonyylioksinaftaleeni-3,6-di-sulfonyylikloridi sulaa 188 - 190°C:n lämpötilassa, sen isomeeri 2-fenyylisulfonyylioksinaftaleeni-3,7-disulfonyylikloridi 177 - 181°C:n lämpötilassa. Annettaessa sulfonyylikloridin reagoida ryh-millä R_1 ja R_2 tai R_3 ja R_4 substituotujen amiiniemästen kanssa saadaan vastaavia 3,6- tai 3,7-disulfonamideja, jotka muutetaan 2-hydroksinaftaleeni-3,6- tai -3,7-disulfonamideiksi poistamalla fenyyllisulfonyylisuojarahmät. (Saanto 60 - 70 % teoreettisesta las-kettuna lähtömateriaalista.)

Diatsootypiakerroksen kantajaksi soveltuu jokainen tavan-omainen alusta, kuten esimerkiksi päällystetyt tai päällystämättö-mät, läpinäkyvät tai läpinäkyvät tai värjätyt paperit, teks-tiilit tai muovikalvot. Erikoisen sopivia muovikalvoja ovat sellu-loosa-2 1/2- tai -triasetaatista, polypropyleeninistä, polyesteris-tä, kuten polyetyleenitereftalaatista, tai vinyyliipolymeereistä, kuten polyvinyyliasetaatista tai polystyrolista valmistetut.

Keksinnön mukaisten kytkentäkomponenttien kanssa sinisten värisävyjen muodostamiseen käytetyt diatsoyhdisteet ovat tunnettuja. Ne ovat pääasiassa toispuolisesti diatsotoidun p-fenyleenidi-amiinin johdannaisia, joissa on vähintään yksi substituentti, esi-merkiksi haluttaessa substituoitu alkyyli, sykloalkyyli, aralkyy-li tai aryyli, amiiniryhmässä. Suositeltavia ovat yksipuolisesti diatsotoidun p-fenyleenidiamiinityypin johdannaiset, jotka on substituoitu alkoksitähdeellä 2- ja 5-asemassa diatsoniumryhmään nähden ja jolloin substituentit aminotyyppiatomissa, johon ne ovat sitoutuneet, muodostavat heterosyklisen rengas-systeemin, esimer-kiksi morfoliinirenkaan.

Keksinnön mukaiset 2-hydroksinaftaleenin johdannaiset kyt-keytyvät diatsootypiassa tunnettujen diatsoyhdisteiden kanssa voi-makkaan siniseksi atsoväriaineiksi. Tunnettuihin sinisiin atsovä-riaineisiin verrattuna uusilla atsoväriaineilla on osaksi huom-atavasti parempi valonkestävyys. Parhaat tulokset saavutetaan, jos

moolisuhde diatsoyhdisteen ja kytkentäkomponentin välillä on $(1 - 1,2):1$, edullisesti $1,1:1$. Tämä suhde on sikäli yllättävä, koska tavallisesti käytetään kytkentäkomponenttia ylimäärin. Käytettäessä näitä tavanomaisia suhteita, ei saavutettu valonkesto ole yhtä hyvä. Valonkeston riippuvuutta diatsokomponenttisuhteesta ei tähän mennessä kuitenkaan ole tunnettu.

Etuna 2-hydroksi-3-naftoehappoamideihin ja 6-asemassa bromiatomilla tai metoksiryhmällä substituoituihin johdannaisiin verrattuna on keksinnön mukaisten johdannaisten selvästi vähäisempi ominaisvärittyminen ja siihen liittyvä parempi kuvatausta diatsokopioissa.

Keksinnön mukaisten, uutta yhdistetyyppejä olevien 2-hydroksinaftaleenijohdannaisten, erikoisesti 2,3-dihydroksinaftaleeni-6-sulfonamidin etuna ennestään tunnettuihin 2,3-dihydroksinaftaleeni-6-sulfonihapon suoloihin ja 2-hydroksi-3-naftoehappoamidi-6-sulfonamideihin verrattuna edelleen on niiden suurempi kytkentänopeus. Tällöin saavutetaan yhdessä diatsotypiamateriaaleissa edullisten yksipuolisesti diatsotoitujen p-fenyleenidiamiinin diatsoyhdisteiden kanssa nopeampi ja täydellisempi kehittyminen. Parantuneen kytkentänopeuden avulla saavutettava etu on käyttötekniisesti erittäin tärkeä erikoisesti silloin, kun diatsotypiamateriaalien kehitys suoritetaan matalissa lämpötiloissa kuivan ammoniakki-kaasun avulla paineen alaisena tai kostealla ammoniakkikaasulla tavanomaisissa kointilaitteissa. Parantunut kytkentänopeus ei vaikuta haitallisesti valottamattoman diatsotypiamateriaalin varastointikestoön. Keksinnön mukaisia 2-hydroksinaftaleenin johdannaisia voidaan käyttää sekä yksinään että keskenään sekoitettuina kytkentäkomponentteina diatsotypiamateriaaleissa. Muiden haluttujen värisävyjen, esimerkiksi mustan, saavuttamiseksi niitä voidaan käyttää myös sekoitettuina muun värisesti kytkevien komponenttien kanssa.

Keksintö koskee siten myös diatsotypiamateriaalia, jossa on valonherkässä kerroksessa vähintään yksi diatsoyhdiste, joka sisältää kytkentäkomponentteina vähintään yhtä edellä määritettyä yleisen kaavan mukaista 2-hydroksinaftaleenia.

Edullisesti kaksikomponentti-diatsoypiamateriaaleja varten käytetyt keksinnön mukaiset kytkentäkomponentit levitetään yhdessä diatsokomponenttien kanssa tunnetulla tavalla vesiliuoksesta, vesipitoisesta alkoholiliuoksesta tai puhtaasti orgaanisesta liuoksesta sopivalle kantajalle.

Jos muovikalvoja käytetään kantajamateriaalina, levitetään diatsotypia-aineosat edullisesti orgaanisesta väliaineesta, joka sisältää kalvonmuodostavaa sideainetta, lakkaliuoksena kalvonkantajalle. Väriaineen muodostavien aineosien pitoisuudet sideaineessa voivat vaihdella välillä 15 - 30 paino-osaa 100 paino-osaa kohti sideainetta. Esimerkkejä sopivista sideaineista ovat erilaiset polymeeriaineet, esimerkiksi selluloosaetterit, kuten etyyliiselluloosa; sekä selluloosaesterit, kuten selluloosa-2 1/2-asetaatit, -triasetaatti, -asetopropionaatti, -asetobutyraatti, -butyraatti; vinyylipolymerisaatit, kuten polyvinyliasetaatit, polyvinylidenikloridi, vinylikloridi/vinyliasetaatit-sekapolymerisaatit; alkyliakrylaattien ja akryylihapon polymetyylimetakrylaattisekapolymerisaatit; sekä muut polymerisaatit, esimerkiksi polyfenyleenioksidi; polyolefiinit, kuten polyetyleni ja polypropyleeni; sekä etyleeniglykoli/isoftaalihappo/tereftaalihappo-terpolymerisaatit.

Valonherkkä kalvo voi väriaineen muodostavien aineosien lisäksi sisältää myös vielä happamia stabilisaattoreita, kuten suolahappoa, boorihappoa, sitruunahappoa, viinihappoa, muurahishappoa ja 5-sulfosalisyylihappoa. Myös diatsotypia-astian tavanomaisia apuaineita voi sisältyä valonherkkään kerrokseen, esimerkiksi epäorgaanisia suoloja, kuten sinkkikloridia tai ammoniumsulfaattia kontrastin suurentamiseksi, virtsa-ainetta, dimetyylivirtsa-ainetta, etyyli glykolia, etyyli glykolimonometyylietteriä, glyserolia, glyserolidi- ja -triasetaattia kytkentäkihihdyttymistä, tiiovirtsa-ainetta ja tiiovirtsa-aineen johdannaisia kellastumista estävinä aineina sekä väriaineita pieninä pitoisuuksina diatsokopion valotettujen alueiden väritykseksi.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä tarkemmin.

Selitykset esimerkkejä varten:

A.) Diatsotypiamateriaalin valmistamiseksi esimerkeissä 1 - 5 ja 7 - 8 käytetty peruslakka sisälsi 7,5 paino-% selluloosa-asetopropionaattia liuotettuna asetonin, metanoli, n-butanolin ja glykolimonometyylietterin muodostamaan liuotinseokseen.

B.) Esimerkkien 1 - 5 ja 7 - 8 mukaan valmistettujen kehitettyjen mallikuvien optiset tiheydet mitattiin MACBETH Quantalog-Densitometer TD 205 laitteen avulla.

Tiheysmittauksia varten näkyvällä spektrialueella ($D_{vis.}$) käytettiin suodatinta, joka läpäisee alueen 510 - 580 nm (Kodak, Wratten

Nr 93), tiheysmittauksia varten ultraviolettilla alueella (D_{uv}) käytettiin suodatinta, jonka vaikutusalue on 310 - 410 nm (Schott, UG 4).

C.) Esimerkkien 1, 7 ja 8 mukaisten täyssävykehityksessä muodostuneiden diatsoväriaineiden valonkeston koestamiseksi ja määrittämiseksi käytettiin kaupallista lukulaitetta (Saul, LG 16F4), joka oli varustettu halogeenihehkulampulla (15 V/150W), jäähdytyslaitteella ja objektiivilla, jonka suurennus oli 24-kertainen.

D.) Esimerkeissä 1 - 5 ja 7 - 8 valmistettujen diatsomallikuvien valotus ja kehitys tapahtui kaupallisessa mikrolaakafilmi-monistusrakenteessa (Kalle, Ozafiche).

Esimerkin 6 diatsotypiamateriaalin valotus ja kehitys suoritettiin kaupallisessa valokopioikoneessa.

Esimerkin 5 mukaisten diatsokalvojen kehitys suoritettiin kaupallisessa filmireikäkortti-monistusrakenteessa kuivalla ammoniakki-kaasulla paineen alaisena.

Esimerkki 1

Käyttäen kulloinkin 50 ml peruslakkaa valmistettiin 4 erilaista seuraavan koostumuksen omaavaa päällystysliuosta:

90 mg 5-sulfosalisyylisäurikkoa

90 mg sinkkikloridia

290 mg 2,5-dibutoksi-4-morfolinobentseeni-diatsoniumfluoroboraattia

$0,69 \times 10^3$ moolia sinikytkenäainetta, jolloin sinikytkenäaineena käytettiin:

1. 191 mg 2-hydroksi-3-naftoehappo-N-(2-metyylifenyyli)amidia (molekyyllipaino 277)
2. 110 mg 2,3-dihydroksinaftaleenia (molekyyllipaino 160)
3. 307 mg 2-hydroksi-3-naftoehappo-N-(2-metyylifenyyli)amidin 6-sulfonihappo-N-(2-metyylifenyyli)amidin (molekyyllipaino 446)
4. 264 mg 2,3-dihydroksinaftaleeni-6-sulfonihappo-N-(3-trifluorimetyylifenyyli)amidin (molekyyllipaino 383), kaava 13.

Jokaista liuosta levitettiin tartuntakerroksella varustetulle polyetyleenitereftalaattikalvolle, jonka paksuus oli 100 µm, siten, että kuivauksen jälkeen kiertoilmakuivauskaapissa 60 - 70°C:ssa saadut erilaiset diatsokalvomateriaalit voitiin kehittää 1,60 - 2,20 olevaan optiseen visuaaliseen tiheyteen. Siten valmis-

tetut diatsokalvomateriaalit merkittiin käytettyjä herkistysliuoksia vastaavasti jatkuvalla numeroinnilla 1 - 4. Täydellisen kehityksen takaamiseksi kehitettiin diatsokalvo-näytteet 1 - 4 kukin kaksi kertaa.

Saatiin seuraavat värisävyt:

Diatsokalvonäyte 1: heikosti punertavan sininen

Diatsokalvonäyte 2: violetti

Diatsokalvonäyte 3: vihertävän sininen

Diatsokalvonäyte 4: punertavan sininen

Tämän jälkeen asetettiin täyssävyyn kehitetyt diatsofilmit alttiiksi 12 tunnin ajaksi diffuusille päivänvalolle.

Jokaisesta näin käsitellystä täyssävyistä leikattiin kooltaan 0,5 x 5 cm oleva liuska, ja sille merkittiin väriainetta sisältävälle puolelle 0,3 cm³:n suuruinen mittausalue. Jokaisesta mittausalueesta määritettiin optinen visuaalinen tiheys (D_{vis}) vihreällä spketrialueella (Kodak, Wratten-suodatin Nr 93).

Merkityt, täyssävyisiksi kehitetyt kalvoliuskat altistettiin sitten samanaikaisesti kaupallisen lukulaitteen (Saul LG 16F4) valolähteen spektrisäteilylle. Kulloinkin 4 tuntia kestäneen säteilytysajan jälkeen määritettiin uudestaan optiset visuaaliset tiheydet ($D_{vis, \text{loppu}}$) ja niitä verrattiin alkytiheysarvoihin ($D_{vis, \text{alku}}$). Kaikkiaan täyssävyistä säteilytettiin 36 tuntia lukulaitteessa.

Diatsokalvonäytteiden 1 - 4 valonkeston arvostelemiseksi on taulukkoon 1 koottu niiden optiset visuaaliset tiheydet alussa (alku) ja lopussa (loppu). Taulukossa on esitetty myös jokaisen täyssävyistä "puoliintumisaika" ($\mathcal{T}$), so. se aika, minkä jälkeen optinen visuaalinen tiheys on pienentynyt puoleen säteilytyskokeen alussa mitatusta arvosta.

Taulukko 1

Näyte	D_{vis}		Jäännöstiheys (%)	$\mathcal{J}$ (h)
	alku	loppu		
1	2,06	0,05	2,5	5
2	2,24	0,20	9	11,5
3	1,67	0,34	21	18
4	1,77	0,90	50	36

Tiheysarvojen vertailu osoittaa erittäin selvästi täyssävy-näytteen 4 yllättävän hyvän valonkeston. Kun täyssävy-näytteen 4 atsoväriaineen optinen tiheys 36 tunnin seisona-ajan jälkeen lukulaitteessa on vielä 50 % alkuperäisestä optisesta arvostaan, ovat vertailunäytteiden 2 ja 3 optiset tiheydet laskeneet jo 9 ja vastaavasti 21 prosenttiin ja vertailunäytteen 1 jopa 2,5 prosenttiin alkuperäisestä optisesta tiheydestä.

Verrattaessa täyssävy-näytteiden 1-4 puoliintumisaikoja " $\mathcal{J}$ ", havaitaan myös tällöin selvästi keksinnön mukaisen näytteen 4 selvä paremmuus 36 tunnin seisona-ajan jälkeen lukulaitteessa. Täyssävy-näytteen 4 puoliintumisaika on täyssävy-näytteiden 1, 2 ja 3 puoliintumisaikoihin verrattuna kertoimien 7, 3 ja 2 verran pitempi.

Kuviossa 1 on esitetty täyssävy-näytteiden 1-4 mitatut optiset tiheydet (ordinaatta) ja puoliintumisaajat ($\mathcal{J}$), käytetyn lukulaitteen valaisuaajan (t) funktiona graafisesti.

Esimerkki 2

Käyttäen kulloinkin 50 millilitraa peruslakkaa valmistettiin 6 erilaista päällystysliuosta, joiden koostumukset olivat seuraavat:

90 mg 5-sulfosalisyylisäilyä

90 mg sinkkikloridia

260 mg 2,5-dibutoksi-4-morfolinobentseeni-diatsoniumfluoboraattia

$0,69 \times 10^{-3}$ moolia sinikytkeäainetta,
jolloin sinikytkeäaineina käytettiin:

5. 236 g 2-hydroksi-3-naftoehappo-N-(3-morfolinopropyyli)-amidia (mp: 344)
6. 191 mg 2-hydroksi-3-naftoehappo-N-(2-metyylifenyyli)-amidia (mp: 277)
7. 307 mg 2-hydroksi-3-naftoehappo-N-(2-metyylifenyyli)amidi-6-sulfonihappo-N-(2-metyylifenyyli)amidia (mp: 446)
8. 227 mg 2,3-dihydroksinaftaleeni-6-sulfonihappo-N-(2-metyylifenyyli)amidia (mp: 329), kaava 8
9. 332 mg 2-hydroksinaftaleeni-3,6-disulfonihappo-N-(2-metyylifenyyli)amidia (mp: 482), kaava 17
10. 332 mg 2-hydroksinaftaleeni-3,7-disulfonihappo-N-(2-metyylifenyyli)amidia (mp: 482), kaava 18.

Jokaisesta liuoksesta valmistettiin, kuten esimerkissä 1 on esitetty, diatsofilminäyte. Jokaisen diatsofilminäytteen liuska kehitettiin täyteen värisävyyn. Toiset jokaisen diatsokalvonäytteen liuskat valotettiin täydellisesti ja kehitettiin myös sitten. Si-
ten saaduista, kehitetyistä kalvonäytteistä määritettiin optiset tiheydet näkyvällä (D_{vis}) ja ultraviolettilla (D_{uv}) spektrialueella. Mitatut tiheysarvot on esitetty taulukossa 2.

Näytteisiin 5 ja 7 kehittyi vihertävän sininen, näytteisiin 6, 9 ja 10 neutraalin sininen ja näytteeseen 8 punertavan sininen värisävy.

Taulukko 2

Näyte	Täyssävy		Kuvatausta	
	D_{vis}	D_{uv}	D_{vis}	D_{uv}
5	1,44	0,69	0,06	0,28
6	2,08	0,75	0,05	0,20
7	1,49	0,73	0,05	0,17
8	1,65	0,44	0,04	0,07
9	1,44	0,58	0,04	0,11
10	1,44	0,58	0,04	0,12

Mitatut tiheysarvot osoittivat, että filminäytteiden 8, 9 ja 10 kuvataustojen UV-tiheydet ovat selvästi pienemmät kuin vertailunäytteiden 5, 6 ja 7. Näytteissä 8, 9 ja 10

käytetyt keksinnön mukaiset sinikytkeäaineet ovat siten paremmin sopivia säätökomponentteja välioriginaalimateriaalien valmistamiseksi kuin näytteet 5, 6 ja 7.

Esimerkki 3

Käyttäen kulloinkin 50 millilitraa peruslakkaa valmistettiin seuraavat 3 erilaista liuosta:

- 90 mg 5-sulfosalisyylihappoa,
- 90 mg sinkkikloridia,
- 260 mg 2,5-dibutoksi-4-morfolinobentseeni-diatsoniumfluoroboraattia,
- $0,69 \times 10^{-3}$ moolia sinikytkeäainetta,

jolloin sinikytkeäaineina käytettiin seuraavia:

11. 287 mg 2-hydroksi-3-naftoehappo-N-(fenyyli)amidi-6-sulfonihappo-N-(fenyyli)amidia (mp: 418),
12. 214 mg 2,3-dihydroksinaftaleeni-6-sulfonihappo-N-morfolidia (mp: 309), kaava 2,
13. 240 mg 2,3-dihydroksinaftaleeni-6-sulfonihappo-N-(4-kloorifenyyli)amidia (mp : 350), kaava 11.

Jokaisesta liuoksesta valmistettiin esimerkissä 1 esitetyllä tavalla diatsofilminäyte, jotka käytettyjä liuoksia vastaavasti merkittiin jatkuvalla numeroinnilla 11-13 ja jokaisesta filminäytteestä leikattu liuska, jonka koko oli 5 cm x 6 cm, kehitettiin kaupallisessa laakafilmiä kehitintikoneessa.

Välittömästi kehitysosastosta poistamisen jälkeen mitattiin saadun täyssävyäytteen UV-tiheys ($D_{uv, \text{alku}}$). Mittausvalon vaikutuksesta tuhoutui fotolyttisesti se osa diatsoyhdisteestä, joka ei ollut kytkeytynyt atsoväriaineeksi ja siten UV-tiheys aleni. Mitä pienempi ero $D_{uv, \text{alku}} - D_{uv, \text{loppu}}$ (ΔD) on, sitä suurempi on kunkin filmimateriaalin kehitettävyyden, so. ero ΔD on mitta kehitysnopeudesta ja siihen kääntäen verrannollinen.

Filminäytteiden 11-13 kehitysnopeuden arvostelemiseksi on taulukkoon 3 koottu UV-tiheydet $D_{uv, \text{alku}}$ ja $D_{uv, \text{loppu}}$ sekä tiheuserot ΔD .

Taulukko 3

Näyte	UV-tiheydet		ΔD
	$D_{uv,alku}$	$D_{uv,loppu}$	
11	0,98	0,64	0,34
12	0,54	0,53	0,01
13	0,42	0,39	0,03

Verrattaessa näytteiden 11-13 tiheyseroja ΔD - arvoja, havaittiin erittäin selvästi, että filminäytteissä 12 ja 13 värjäinekytkentä on tapahtunut lähes täydellisesti, kun taas vertailunäytteessä 11, jonka valonherkässä kerroksessa on tunnettua sinikytkentäainetta, on jäljellä oleellisesti suurempi jäännösdiatsomäärä. Tämä tarkoittaa, että filminäytteissä 12 ja 13 kehittyminen on huomattavasti nopeampaa kuin vertailunäytteessä 11. Periaatteessa samalla tavalla käyttäytyvät kaikki kaavakokoelmassa mainitut keksinnön mukaiset yhdisteet.

Esimerkki 4

Tartuntakerroksella varustettu polyetyleenitereftalaattikalvo päällystettiin yksipuolisesti käsitellyltä pinnaltaan seuraavan koostumuksen omaavalla liuoksella:

- 50 ml peruslakkaa,
- 90 mg 5-sulfosalisyylihappoa,
- 90 mg sinkkikloridia,
- 332 mg 2-hydroksinaftaleeni-3,6-disulfonihappo-N-(2-metyyli-fenyyli)amidia, kaava 17
- 250 mg 2,5-dietoksi-4-(4'-metyylifenyylimerkaptobentseeni-diatsoniumfluoboraattia.

Kuivauksen jälkeen valotettiin herkistetty kalvo läpinäkyvän hopeakuvaoriginaalin lävitse ja kehitettiin kaupallisessa laakafilmi-kopiointilaitteessa (KALLE, Ozafiche). Saatiin erittäin kontrastirikas filmikopio originaalista kopion muodostuessa punertavan sinisistä viivoista kirkkaalla, läpinäkyvällä taustalla.

Valottamattoman diatsofilmimateriaalin varastoitavuus oli hyvä.

Esimerkki 5

Käyttäen kulloinkin 50 ml peruslakkaa valmistettiin 2 erilaista päällysteliuosta, joiden koostumukset olivat seuraavat:

- 90 mg 5-sulfosalisyylihappoa,
- 90 mg sinkkikloridia,
- 290 mg 2,5-dibutoksi-4-morfolino-bentsodiatsoniumfluoboraattia,
- $0,69 \times 10^{-3}$ moolia sinikytKentäainetta,

jolloin sinikytKentäaineina käytettiin:

- 14. 264 mg 2,3-dihydroksinaftaleeni-6-sulfonihappo-N-)3-tri-fluorimetyylifenyyli)amidia, kaava 13
- 15. 230 mg 2,3-dihydroksinaftaleeni-6-sulfonihappoa (aniliini-suola).

Molemmista liuoksista valmistettiin esimerkissä 1 esitetyllä tavalla diatsokalvonäyte merkittynä jatkuvalla numeroinnilla 14-15. Sitten leikattiin molemmista näistä filminäytteistä 2 pientä kappaletta kooltaan 3 cm x 5 cm. Leikatut osaset merkittiin numeroilla 14a ja 14b sekä 15a ja 15b. 14a ja 15a kehitettiin kostealla ammoniakkikaasulla noin 60-70°C:ssa ja 14b ja 15b kehitettiin kuivalla ammoniakkikaasulla noin 20-25°C:ssa paineen alaisina. Erilaisissa kehitysolosuhteissa saadut optiset visuaaliset tiheydet ja värisävyt on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4

Näyte	NH ₃ -kaasu, kostea 60-70°C		NH ₃ -kaasu, kuiva (paine) 20-25°C	
	D _{vis}	Värisävy	D _{vis}	Värisävy
14a	1,60	punertavan sininen	-	-
14b	-	-	1,45	neutraalin sininen
15a	1,17	neutraalin sininen	-	-
15b	-	-	0,58	vihertävän sininen

Tulokset kehityksestä osoittavat, että filminäytteeseen 15 muodostuu erilaisissa kehitysolosuhteissa selvästi erilaiset optiset visuaaliset tiheydet ja värisävyt. Keksinnön mukaista yhdistettä sisältävässä filminäytteissä 14 nämä erot esiintyvät huomattavasti vähäisempinä.

Esimerkki 6

Siniseksi värjätylle, luonnostaan läpinäkyvälle, selluloosa-asetaatilla (noin 50-54 % etikkahappoa) lakatulle paperille (lakka-määrä 10-20 g/m²) levitettiin seuraavaa liuosta, ylimäärä poistettiin sopivalla tavalla ja materiaali kuivattiin:

32,5 ml isopropanolia,

12,5 ml vettä,

2,5 ml vettä,

2,5 ml muurahaishappoa,

1,25 g sitruunahappoa,

0,75 g boorihappoa,

1,5 g tiovirtsa-ainetta,

1,55 g 2,3-dihydroksinaftaleeni-6-sulfonihappo-N-(4-di-etyyliaminofenyyli)amidia, kaava 16,

1,53 g 2,5-dietoksi-4-morfolinobentseenidiatsoniumkloridia (sinkkikloridikaksoissuola).

Valotettiin originaalin läpi, minkä jälkeen kehitys kostealla ammoniakkikaasulla antoi erittäin kontrastirikkaan, punertavan sinisiä viivoja käsittävän kuvion taustamateriaalin läpinäkyvyyden ollessa erittäin hyvä.

Esimerkki 7

Molemmilta puoliltaan tartuntakerroksella varustettu polyetyleenitereftalaattikalvo päällystettiin toiselta puoleltaan liuoksella, joka sisälsi:

1,0 g keltaista rasvaväriä 5G (C. I. Solvent Yellow 68)

100 ml peruslakkaa.

Kuivattiin 60-70°C:ssa kiertoilmakuivauskaapissa ja saatiin tukikalvon ja keltaisen päällysteen muodostama yhdistelmäkalvo. Kerroksen kuivapaino oli noin 6 g/m².

Kuivauksen jälkeen toinen kalvopinta herikistettiin seuraavan koostumuksen omaavalla liuoksella:

120 ml peruslakkaa,
240 mg 5-sulfosalisyylihappoa,
400 mg N,N-dimetyylivirtsa-ainetta,
540 mg 2,3-dihydroksinaftaleeni-6-sulfonihappo-N-(4-kloori-fenyyli)amidia, kaava 11,
660 mg 2,5-dibutoksi-4-morfolino-bentsolidiatsoniumfluoboraattia

Uudelleenkuivauksen jälkeen kiertoilmakuivauskaapissa 60-70°C:ssa siten valmistettu ja herkistetty kalvo valotettiin läpinäkyvän hopeakuvaoriginaalin lävitse ja kehitettiin. Saatiin erittäin kontrastirikas, kaksivärinen alkuperäisen kuvan kopio, jossa oli sininen atsoväriainekuva kalvon toisella puolella ja keltainen kuvatausta kalvon toisella puolella. Filmiprojektorin tai mikrofiliilukulaitteen lävitse nähtiin vihertävässävyinen musta värikuva keltaisella taustalla. Filmikopion luettavuus oli erittäin hyvä. Jos keksinnön mukaisen sinikytkentäaineen asemesta käytetään vastaava määrä tunnettua sinikytkentäainetta 2-hydroksi-3-naftoe-happo-N-(2-metyylifenyyli)amidia valonherkässä kerroksessa, saadaan asianmukaisen valotuksen jälkeen myös kaksivärinen filmikopio. Tarkasteltaessa filmiprojektorin tai mikrofiliilukulaitteen avulla nähdään keltaisella taustalla vihertävänsininen värikuva, jonka luettavuus ja kontrasti ovat kuitenkin heikommat kuin keksinnön mukaista sinikytkentäainetta käytettäessä saavutetut.

Kummastakaan diatsofilmikopiosta ei voida valmistaa lisäkopioita diatso materiaalille.

Verrattaessa kummankin filmikopion valonkestoja havaittiin, että keksinnön mukaista sinikytkentäainetta sisältävä filmikopio vaaleni 12-tuntisen seisonta-ajan jälkeen huomattavasti vähemmän ja oli sen vuoksi myös huomattavasti paremmin luettavissa kuin vertailukopio.

Valonkeston arvostelemiseksi tarkemmin kehitettiin täyteen sävyyn filminäyte (näyte 17), joka sisälsi keksinnön mukaista sinikytkentäainetta, ja filminäyte (näyte 18), joka sisälsi vertailutarkoitukseen käytettyä sinikytkentäainetta. Molemmista täyssävyinäytteistä leikatut kappaleet sijoitettiin sitten samanaikaisesti mikrofiliilukulaitteeseen 12 tunnin ajaksi alttiiksi valolähteen spektrisäteilylle.

Seuraavassa taulukossa 5 on esitetty optiset tiheysarvot säteilytysajan alussa ja lopussa.

Taulukko 5

Näyte	D_{vis}		Jäännöstiheys %	ζ tuntia
	alku	loppu		
17	1,60	0,80	50	12
18	1,51	0,24	16	4

Verrattaessa täyssävyinäytteiden 17 ja 19 puoliintumisaikoja havaitaan, että täyssävyinäytteessä 17 alkuperäinen tiheys on vasta 12 tunnin kuluttua ja vertailunäytteen 18 jo 4 tunnin kuluttua lukulaitteessa oltuaan laskenut puoleen alkuperäisestä arvostaan. Täyssävyinäytteen 17 valonkesto lukulaitteessa on siten tekijän 3 verran suurempi kuin vertailunäytteen.

Esimerkki 8

Tartuntakerroksella varustettu polyetyleenitereftalaattikalvo päällystettiin toispuolisesti käsitellyltä pinnaltaan seuraavan koostumuksen omaavalla liuoksella:

- 100 ml peruslakkaa,
- 410 mg 5-sulfosalisyylihappoa,
- 168 mg 2-metyyliresorsiinia
- 33 mg 2,2',4,4'-tetrahydroksi-difenyyli-sulfidia,
- 200 mg glyserolitriasetta,
- 168 mg sinkkikloridia,
- 60 mg N,N-dimetyylivirtsa-ainetta,
- 320 mg 2,3-dihydroksinaftaleeni-6-sulfonihappo-N-(4-kloori-fenyyli)amidia, kaava 11.
- 762 mg 2,4-dibutoksi-4-morfolinobentseenidiatsoniumfluoboraattia,
- 77 mg 4-dipropyliamino-bentseenidiatsoniumfluoboraattia.

Kuivauksen jälkeen päällystetty kalvo valotettiin läpinäkyvän hopeakuvaoriginaalin lävitse ja kehitettiin. Saatiin originaalin erittäin kontrastirikas filmikopio, joka muodostui mustista viivoista kirkkaalla, läpinäkyvällä taustalla. Filmikopion valonkesto kauppal-

lisessa lukulaitteessa oli erittäin hyvä.

Jos valonherkässä kerroksessa käytetään keksinnön mukaisen kaavan 11 mukaisen sinikytkentäaineen asemesta ekvivalentti määrä DE-patenttihakemuksen P 2746 516 mukaista 6-metoksi-2-hydroksi-3-naftoehappo-N-(3-morfolinopropyyli)amidia, saadaan

myös mustista viivoista heikosti keltaiseksi värjäytyneellä, läpinäkyvällä taustalla oleva kopio. Tämän kopion valonkesto mikrofiliilukulaitteessa on kuitenkin selvästi huonompi kuin keksinnön mukaisen yhdisteen avulla valmistetun valokopion.

Filmikuvaväriaineen paremman valonkeston osoittamiseksi tunnettuihin mustaksi kopioiviin diatsofilmeihin verrattuna kehitettiin täyssävyyn filminäyte (näyte 19), joka sisälsi kaavan 11 mukaista keksinnön mukaista sinikytkentäainetta, ja filmikopio (näyte 20), joka sisälsi vertailutarkoituksia varten käytettyä sinikytkentäainetta. Näiden molempien täyssävyynäytteiden kappaleita säteilytettiin sitten samanaikaisesti 12 tuntia lukulaitteessa. Seuraavassa taulukossa 6 on esitetty täyssävyynäytteiden 19 ja 20 optiset tiheysarvot säteilytyksen alussa ja lopussa.

Taulukko 6

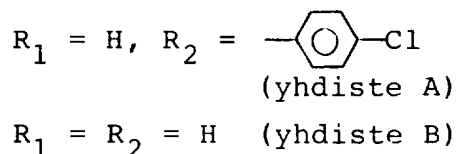
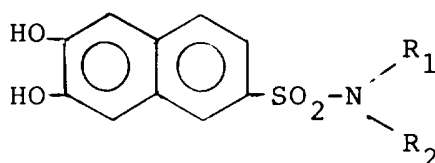
Näyte	D_{vis}		Jäännöstiheys %	τ tuntia
	alku	loppu		
19	1,56	1,25	80	30
20	1,55	0,28	18	6

Verrattaessa toisiinsa täyssävyynäytteiden 19 ja 20 jäännöstiheyksiä, havaitaan, että täyssävyynäytteen 19 optinen tiheys 12 tunnin seisona-ajan jälkeen lukulaitteessa on vielä 80 % alkuperäisestä arvostaan ja täyssävyynäytteen 20 optinen tiheys on vain 18 %. Täyssävyynäytteen 19 valonkesto on 12 tunnin valotusajan jälkeen lukulaitteessa tekijän 4,5 verran parempi kuin vertailunäytteen 20.

Vertailukoe 1

Keksinnön mukaisille 2-hydroksinaftaleenijohdannaisille rakenteeltaan läheisiä yhdisteitä tunnetaan myös DE-kuulutusjulkaisusta 1 597 625, US-patenttijulkaisusta 4 055 425 sekä julkaisusta Landau-Bericht 1962, Heft 9 - 17, sivut 61 ja 69. Näiden tunnettujen yhdisteiden eroja keksinnön mukaisiin yhdisteisiin nähden tutkittiin seuraavissa vertailukokeissa.

1.1. DE-kuulutusjulkaisu 1 597 625



Julkaisussa esitetyllä yhdisteellä B on pienempi kehitysnopeus kuin keksinnön mukaisella yhdisteellä A. Kehitysnopeuden määrittämiseen käytettiin esimerkissä 3 kuvattua menetelmää.

Tulokset:

Näyte	UV-tiheydet		ΔD
	D_{uv} , alku	D_{uv} , loppu	
Keksinnön mukainen			
(A)	0,50	0,50	0,00
DE 1 597 625 (B)	0,53	0,49	0,04

Filminäyte B sisälsi vielä kopiokerroksessa diatsoyhdistettä ($D = 0,04$), joka ei ollut kytkeytynyt kehityksen aikana atsoväriaineeseen. Keksinnön mukaista kytkentäkomponenttia käyttäen valmistettu näyte B oli samoissa olosuhteissa jo kehittynyt täydellisesti ($D = 0,00$).

Näytteessä A käytetty yhdiste A kytkeytyi nopeammin kuin näytteessä B käytetty yhdiste B. Yhdiste B soveltuu sen vuoksi yhdistettä A huomoinnakin käytettäväksi silloin, kun halutaan saada mahdollisimman paljon kopioita hyvin lyhyessä ajassa tai optimaalisesti kehittyneitä kopioita epäedullisissa kehitysolosuhteissa, esim. alhaisessa kehityslämpötilassa ja/tai kehitystilan pienetessä NH_3 -kaasun pitoisuudessa. Lisäksi yhdiste B on teknisesti huomattavasti vaikeammin valmistettavissa (ks. DE-patenttijulkaisu 859 027).

1.2. US-patenttijulkaisu 4 055 425

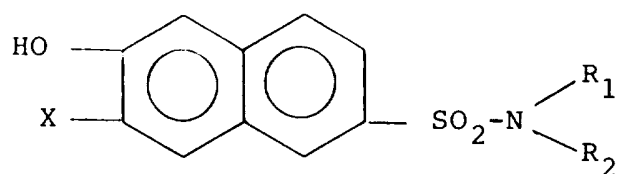
Julkaisussa kuvataan diatsotypiamateriaali, joka sisältää kopiokerroksessa diatsoiminoyhdistettä valonherkkänä komponenttina, kytkentäainetta ja yhdistettä, joka tekee kerroksen alkaliseksi. Tällainen materiaali toimii negatiivisesti, koska diatsoiminoyhdistestä valotusvaiheessa muodostuva diatsoniumyhdiste kytkeytyy alkalisisessa ympäristössä välittömästi väriaineeksi. Vielä valonherkän kopion kiinnitys tapahtuu siten, että kopiokerroksen pH säädetään alle 7:ään esimerkiksi HCl-höyryllä ja sen jälkeen valotetaan koko pinta UV-valolla, jolloin aluksi valottumattomille alueille muodostunut diatsoniumsuola hajoaa fotolyyttisesti. Kiinnitysvaihe on sangen vaivalloinen ja huonosti käytäntöön soveltuva.

Tällaisen negatiivisesti toimivan diatsomateriaalin valmistamiseen käytetään kytkentäkomponenttina mm. 2,3-dihydroksinaftaleeni-6-sulfanilidia (julkaisun esimerkki 6). Substituoimattoman 2,3-dihydroksinaftaleeni-6-sulfanilidin ja keksinnön mukaisten, rakenteeltaan läheisten yhdisteiden välinen vertailu osoitti kehitettävyyden osalta, että keksinnön mukaiset yhdisteet kytkevät väriaineet nopeammin kuin tunnettu substituoimaton sulfanilidi. Nopeasti kytkevien yhdisteiden etuja on selvitetty yksityiskohtaisesti jo edellä.

1.3. Landau-Bericht 1962, Heft 9 - 17, sivut 61 ja 69

Julkaisusta tunnettuja, rakenteeltaan keksinnön mukaisille yhdisteille läheisiä yhdisteitä ja keksinnön mukaisia yhdisteitä tutkittiin kokeissa, joissa määritettiin niillä aikaansaatavien atsoväriaineiden valonkestävyys mikrofilmilukulaitteessa. Koe suoritettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla ja siinä verrattiin toisiinsa atsoväriaineita, jotka oli saatu käyttäen keksinnön mukaisia, kaavojen 1, 5, 7, 10, 14, 16 ja 17 mukaisia yhdisteitä ja kahta julkaisusta Landau-Bericht 1962 tunnettua yhdistettä.

Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.



Filmi- näyte	Kaava	R ₁	R ₂	Optinen alku	tiheys loppu	Jäännös- tiheys (%)
C	1	H		1,70	0,85	53
D	5	H		1,93	1,43	74
E	14	H		1,82	1,53	84
I	7	H		1,90	1,14	60
J	10	H		1,92	1,19	62
K	16	H		1,70	1,19	70
L (**	17	H		1,95	1,19	61

Landau-Bericht

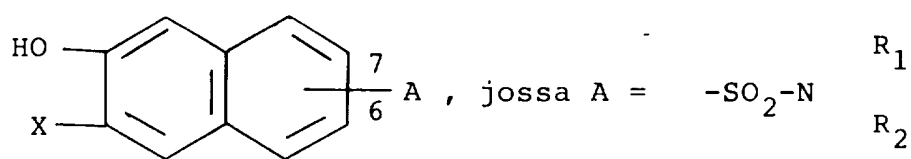
H. 9 - 17

F	sivu 69	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1,64	0,28	17
G	sivu 61	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2,60	0,68	26

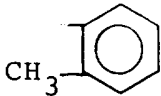
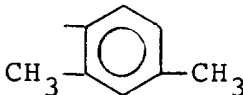
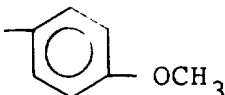
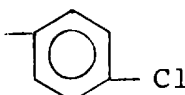
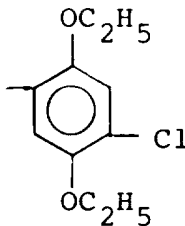
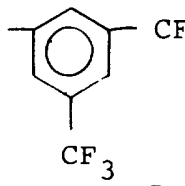
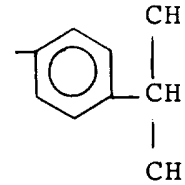
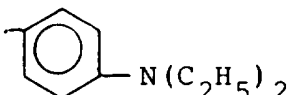
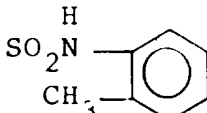
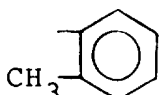
(** 2-hydroksinaftaleeni-3,7-disulfonihappo-N-(2-metyylifenyyli)-
amidi

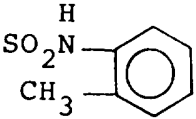
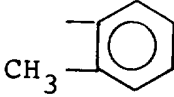
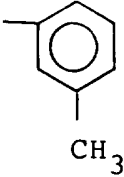
Atsoväriaineilla, jotka oli valmistettu käyttäen keksinnön mukaisia yhdisteitä, oli yllättävästi merkittävästi parempi valonkestävyys kuin julkaisusta tunnettujen yhdisteiden avulla valmistetuilla atsoväriaineilla sekä silloin, kun keksinnön mukaisena yhdisteenä oli monohydroksijohdannainen, että silloin, kun tämä oli dihydroksijohdannainen.

Kaavat



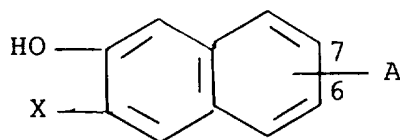
n:o	X	A (asemassa)	R ₁	R ₂	sp. (°C)
1	HO	6	H		68 - 70
2	HO	6			218 - 220
3	HO	6			>200 (haj.)
4	HO	6	H	$-(CH_2)_2-$	77 - 80
5	HO	6	H		168 - 170
7	HO	6	H		178 - 179

n:o	X	A (asemassa)	R ₁	R ₂	sp. (°C)
8	HO	6	H		204 - 205
9	HO	6	H		216 - 218
10	HO	6	H		192 - 193
11	HO	6	H		197 - 198
12	HO	6	H		188 - 190
13	HO	6	H		201 - 202
14	HO	6	H		177 - 180
15	HO	6	H		186 - 188
16	HO	6	H		191 - 195
17		6	H		166 - 167

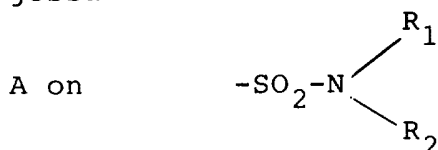
n:o	X	A (asemassa)	R ₁	R ₂	sp. (°C)
18		7	H		229 - 230
19	HO	6	H		268 - 270

Patenttivaatimukset

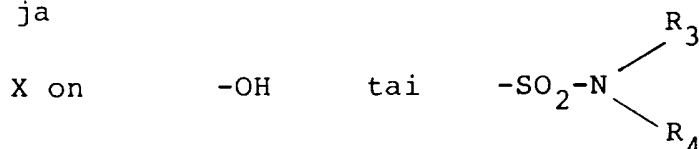
1. Hydroksinaftaleenijohdannaiset, jotka ovat käyttökel-
poisia kytkentäkomponentteina diatsotypiamateriaaleissa ja joilla
on yleinen kaava



jossa



ja



ja R_1 ja R_3 ovat kumpikin vety, ja R_2 on sama kuin R_4 ja ne tar-
koittavat alemmalla alkyyliryhmällä mahdollisesti substituotua
sykloheksyyliä, fenyyli(alempi alkyyliä) tai alemmalla alkyylilil-
lä, alemmalla alkoksilla, alemmalla halogeenialkyylillä, (alempi
alkyyli)-substituoiduilla aminoryhmillä tai halogeenilla substi-
tuoitua fenyyliä, tai R_1 ja R_2 ja/tai vastaavasti R_3 ja R_4 yhdes-
sä tyypiatomin kanssa, johon ne ovat liittyneet, tarkoittavat mah-
dollisesti alemmalla alkyylillä substituoituja 5 - 7-jäsenisiä
heterosyklisiä ryhmiä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen 2-hydroksinaftaleeni,
t u n n e t t u siitä, että X on hydroksiryhmä.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen 2-hydroksinafta-
leeni, t u n n e t t u siitä, että A tarkoittaa sulfonamido-
ryhmää, jossa R_2 on vähintään yhdellä alemmalla alkyyli-, alem-
malla alkoksi-, alemmalla halogeenialkyyli- tai di(alempi alkyyl-
li)aminoryhmällä ja/tai halogeenilla substituoitu fenyyli.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen 2-hydroksinaftaleeni,
t u n n e t t u siitä, että R_2 on vähintään yhdellä metyyli-
tai trifluorimetyyliryhmällä ja/tai kloorilla substituoitu fe-
nyyli.

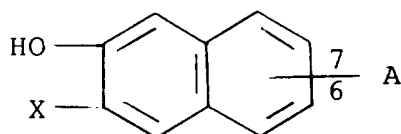
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen 2-hydroksinaftaleeni, tunnettu siitä, että X on sulfonamidoryhmä.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen 2-hydroksinaftaleeni, tunnettu siitä, että R_2 ja R_4 tarkoittavat vähintään yhdellä metyyliiryhmällä substituoitua fenyyliä.

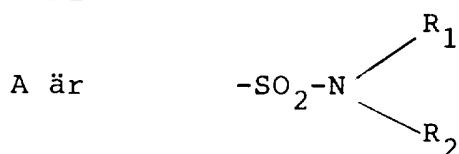
7. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 6 mukaisen 2-hydroksinaftaleenin käyttö kytkentäkomponenttina diatsotypiamateriaaleissa.

Patentkrav

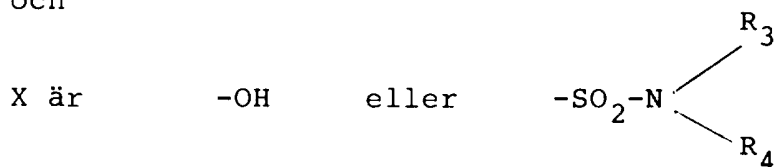
1. 2-hydroxinaftalenderivat, vilka är användbara som kopplingskomponenter i diazotypmaterial och vilka har den allmänna formeln



vari



och



och R_1 och R_3 är vardera väte, och R_2 är samma som R_4 och de betecknar eventuellt med lägre alkygrupper substituerad cyklohexyl, fenyl(lägre alkyl) eller med lägre alkyl-, lägre alkoxi-, lägre halogenalkyl-, lägre alkyl-substituerade aminogrudder eller med halogen substituerad fenyl, eller R_1 och R_2 och/eller R_3 och R_4 tillsammans med kväveatomen, vid vilken de är bundna, betecknar eventuellt med lägre alkyl substituerade 5 - 7-ledade heterocykliska rester.

2. 2-hydroxinaftalen enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a t därav, att X är en hydroxigrupp.

3. 2-hydroxinaftalen enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att A betecknar en sulfonamido-grupp, R_2 är med åtminstone en lägre alkyl-, lägre alkoxi-, lägre halogenalkyl- eller di(lägre alkyl)aminogrupp och/eller halogen substituerad fenyl.

4. 2-hydroxinaftalen enligt patentkravet 3, k ä n n e - t e c k n a t därav, att R_2 är med åtminstone en metyl- eller trifluormetylgrupp och/eller klor substituerad fenyl.

5. 2-hydroxinaftalen enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att X är en sulfonamidogrupp.

6. 2-hydroxinaftalen enligt patentkravet 5, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att R_2 och R_4 betecknar med åtminstone en
metylgrupp substituerad fenyl.

7. Användning av 2-hydroxinaftalen enligt något av patent-
kraven 1 - 6 som kopplingskomponent i diazotypimaterial.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan liittotasavalta-Föbundsre-
publiken Tyskland(DE) 1 597 625 (G 03 C 1/58).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubli-
ken Tyskland(DE) 859 027 (12-q-22/01). USA(US) 4 055 425 (G 03 C 1/58).

Muita julkaisuja:-Andra publikationer: Landau-Berich "Kupplungskomponenten",
Heft 9-17 (1962).

Fig. 1

