

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

603c 1/52

Nr 20860.

Kl. 57 b, 12/05.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken
(Eindhoven, Niderlandy).

Papier do dwuazotypji i sposób jego wytwarzania.

Zgłoszono 22 października 1932 r.

Udzielono 11 grudnia 1934 r.

Pierwszeństwo: 10 listopada 1931 r. (Niderlandy).

Jak wiadomo, tak zwana dwuazotypja polega na wytwarzaniu barwników azowych przez sprzęganie związku dwuazonowego ze składnikiem azowym.

W patencie Nr 20123 opisano sposób otrzypywania kontrastów bez sprzęgania związków dwuazonowych, oparty na wytwarzaniu barwnych produktów utlenienia rozłożonych działaniem światła związków dwuazonowych zapomocą innych związków dwuazonowych. W omawianym procesie stosuje się podłoże, zaopatrzone w materiał światłoczuły, złożony z jednego lub kilku związków dwuazonowych, z których co najmniej jeden, naświetlony w obecności wody, tworzy fenol, podstawiony w

rdzeniu benzenowym, który podlega utlenieniu zapomocą danego albo innego związku dwuazonowego, również zawartego w podłożu, na związek barwny, przyczem do podłoża nie dodaje się żadnego składnika azowego, a środowisko jest takie, iż związek dwuazonowy znacznie szybciej utlenia fenol, powstały podczas naświetlenia, niż sprzęga się z nim na barwnik azowy. Do tego celu nadają się związki dwuazonowe, wytwarzające po naświetleniu wielofenole, które wogóle ze związkami dwuazonowymi nie mogą się sprzęgać. Jeśli np. naświetlić papier, zaopatrzony w chlorek dwuazonowy *p*-hydroksybenzenu, to tworzy się z tego hydrochinon, azot i kwas solny.

Jako odpowiedni związek dwuazonowy wymieniono również kwas 1-hydroksy-2-dwuazo-4-benzenosulfonowy.

Sposób otrzymywania odbitek świetlnych na podłożu, zaopatrzonym w opisane światłoczułe związki dwuazonowe, polega na tem, że podłoże naświetla się lokalnie światłem silnie aktywnym względem danego materiału światłoczułego, poczem poddaje się naświetlaniu słabo aktywnemu względem materiału światłoczułego, dzięki czemu część związku dwuazonowego przekształca się na fenol, który utlenia się na produkt barwny przez działanie jeszcze niezmienionego związku dwuazonowego. Można przytem reakcję utleniania przyspieszyć, ogrzewając umiarkowanie np. do 80°, a wytwarzanie kontrastów znacznie wzmocnić zapomocą soli miedzi, np. zapomocą azotanu miedzi. Kontrasty można otrzymywać, jeśli np. papier, nasycony 0,25 % -wym alkoholowym roztworem kwasu 1-hydroksy-2-dwuazo-4-benzenosulfonowego, do którego dodano 0,55 % azotanu miedzi, i wysuszony, naświetlać pod rysunkiem w ciągu 20 sekund łukową lampą węglową, a następnie rysunek usunąć i ogrzewać papier przez pewien czas do 80°C; w ten sposób otrzymuje się pozytyw z pozytywu w ciemnym odcieniu stalowo-szarym. Jak już wyżej zaznaczono, opisany sposób polega na utlenianiem działaniem jeszcze niezmienionego związku dwuazonowego na produkt, powstały ze związku dwuazonowego wskutek naświetlenia go.

Wynalazek niniejszy dotyczy ulepszenia poprzednio opisanego sposobu.

Wykryto mianowicie, że światłoczułość wyżej opisanego materiału podczas przechowywania w ciemności maleje. Po upływie kilku miesięcy zmniejszenie to jest bardzo znaczne i światłoczułość zanika zupełnie, o ile materiał dostatecznie długo leżał na powietrzu.

Badanie wykazało, że tę utratę światłoczułości należy przypisać działaniu wody,

mającej dostęp z powietrza i pochłanianej przytem przez papier. Prawdopodobnie wskutek wymienionego działania wody grupa dwuazonowa związku dwuazonowego zostaje zastąpiona grupą wodorotlenową. Okazało się również, że w papierach, znajdujących się w środowisku bardzo wilgotnym, rozkład grupy dwuazonowej następuje tak szybko, że praktycznie nie może tu zajść utlenianie części, już przekształconej zapomocą wody, za pośrednictwem jeszcze niezmienionej części związku dwuazonowego. Po całkowitem zaniknięciu w ten sposób światłoczułości papier był praktycznie biały.

Podczas innych doświadczeń, przy których na światłoczuły papier działano znacznie mniejszą ilością wody albo pary wodnej, światłoczułość utrzymywała się dłużej. Przytem, gdy po dłuższej trwającym działaniu światłoczułość zanikła całkowicie, papier okazał się ciemno zabarwiony, co należy przypisać utlenieniu fenolu, tworzącego się stopniowo w ciągu ostatnio wspomnianych doświadczeń pod działaniem związku dwuazonowego, jeszcze nierozłożonego wodą i znajdującego się w nadmiarze.

Obecnie wykryto, że uczulone na światło papiery wyżej opisanego typu bardzo długo zachowują swą światłoczułość, jeśli przechowywać je w atmosferze odpowiednio suchej, nawet w obecności tlenu. Jeśli natomiast przechowywać taki światłoczuły papier w przestrzeni, pozbawionej powietrza, lecz zawierającej nasyconą parę wodną, to światłoczułość zanika przeważnie całkowicie w przeciągu kilku dni.

Zgodnie z wynalazkiem, można rozkład związku dwuazonowego powstrzymać, utrzymując zawartość wilgoci papieru, zawierającego związek dwuazonowy, poniżej 1 % i przechowując papier w tym stanie.

Zawartość wilgoci w papierze określa się, mierząc procentowy ubytek na wadze, jaki wykazuje papier po ogrzewaniu go do

temperatury 25°C w ciągu 24 godzin w przestrzeni, osuszanej świeżym pięciotlenkiem fosforu. Stwierdzono, iż suszenie w przestrzeni, osuszanej pięciotlenkiem fosforu, daje większy ubytek wilgotności papieru, niż zwykłe sposoby suszenia, polegające na ogrzewaniu papieru do wyższych temperatur, w przybliżeniu od 105° do 110°C.

Okazało się np., że papier, wysuszony na powietrzu, podczas dalszego suszenia w 110°C stracił na wadze 6,5%, natomiast ten sam papier po wysuszeniu w przestrzeni, osuszanej pięciotlenkiem fosforu, wykazał ubytek na wadze równy 7,9%.

Zgodnie z jednym z przykładów wykonania wynalazku, podłoże takie, jak papier, uczulony na światło zapomocą alkoholowego roztworu związku dwuazonowego opisanego typu suszy się w przestrzeni, pozbawionej powietrza.

Najbardziej odpowiedni sposób polega na tem, że papier, zaopatrzony w warstwę światłoczułą, suszy się w przestrzeni, w której utrzymywana jest atmosfera zupełnie sucha; osiąga się to np. zapomocą dobrego środka osuszającego, jak pięciotlenku fosforu. Można również suszyć w strumieniu gazu, wolnym od wilgoci, jak np. w wolnym od wilgoci strumieniu azotu lub powietrza. Takie pozbawione wilgoci strumienie gazowe można otrzymywać przez suszenie dobrym środkiem osuszającym, jak np. pięciotlenkiem fosforu; strumień gazu można również całkowicie pozbawiać wilgoci przez wymrażanie w bardzo niskiej temperaturze. Wreszcie można stosować kombinację wspomnianych procesów suszenia. Bardzo dobrze nadaje się strumień powietrza, wymrożony w temperaturze około -180°C.

Proponowano już suszenie papieru, zawierającego związek dwuazonowy, lecz nie wiadomo, że przy użyciu opisanych poprzednio związków dwuazonowych korzystne będzie opisane powyżej energiczne suszenie.

Wynalazek daje tę korzyść, że przy pomocy wspomnianego materiału światłoczułego można otrzymywać odbitki świetlne, których tło po wykopjowaniu jest i pozostaje równomiernie białe.

Prócz tego proces kopjowania przebiega dwa do trzech razy prędzej, niż w przypadku papieru niewysuszonego. Zawartość wilgoci, potrzebna do spowodowania reakcyj, wymienionych na wstępie, jest tak mała, iż intensywnie wysuszony materiał nadaje się do użytku natychmiast po wystawieniu na powietrze. Oprócz suszenia papieru wynalazek obejmuje również utrzymywanie go w raz osiągniętym stanie wysuszenia aż do chwili zastosowania tego papieru do otrzymywania odbitki świetlnej. W tym celu po wysuszeniu można materiał światłoczuły zapakować do naczyń szklanych, które się zatapia lub lakuje, przy czem należy dbać o to, by naczynia te nie zawierały zupełnie wilgoci lub zawierały jej możliwie mało. Tak wysuszony materiał światłoczuły można również przechowywać w hermetycznie zamkniętych puszkach metalowych, z których wnętrza usunięto wilgoć. Ponadto można światłoczuły papier pakować w cienką folię metalową, np. blachę, której brzegi spawa się, zbija albo lutuje.

Należy tu zaznaczyć, że zdadne do innych celów wodoszczelne materiały na opakowania, jak np. papier parafinowy, nie nadają się do utrzymywania papieru w stanie wysuszenia, osiągniętym zapomocą takich środków, jak pięciotlenku fosforu, albo zupełnie suchych strumieni gazów.

Jeśli podczas przechowywania i podczas pakowania materiału światłoczułego przed zastosowaniem opakowania, wolnego od wilgoci, ma się materiał owijać jeszcze w zwykły papier, należy dbać o to, by papier, używany do zawijania, był równie dobrze wysuszony, jak materiał światłoczuły.

Należy pamiętać, że zapomocą pięcio-

tlenku fosforu można osiągnąć znacznie lepsze wysuszenie, niż to jest możliwe przez ogrzewanie do wyższych temperatur. Ponadto suszenie przez ogrzewanie do wyższych temperatur jest gorsze, ponieważ może przy tem nastąpić rozkład, a jednocześnie i utlenienie związku dwuazonowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Papier do dwuazotypji, zaopatrzone w warstwę światłoczułą, zawierającą jeden lub kilka związków dwuazonowych, z których co najmniej jeden podczas naświetlenia w obecności wody tworzy fenol, poddany w rdzeniu, utleniający się na związek barwny pod działaniem tego samego lub innego związku dwuazonowego, zawartego również w podłożu, przyczem środowisko podłoża jest takie, iż związek dwuazonowy znacznie szybciej utlenia fenol, wytworzony przez naświetlenie, niż się z nim łączy na barwnik azowy, znamienny tem, że papier, zastosowany jako podłoże

warstwy światłoczułej, wykazuje zawartość wilgoci poniżej 1%.

2. Sposób wytwarzania papieru według zastrz. 1, znamienny tem, że podłoże, zaopatrzone w warstwę światłoczułą, suszy się w przestrzeni, w której zapomocą pięciotlenku fosforu utrzymywana jest atmosfera zupełnie sucha.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że z przestrzeni, w której suszy się papier, usuwa się powietrze.

4. Sposób wytwarzania papieru według zastrz. 1, znamienny tem, że podłoże, zaopatrzone w warstwę światłoczułą, suszy się w strumieniu gazu, pozbawionym wilgoci.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że strumień gazu pozbawia się wilgoci przez wymrażanie w temperaturze około -180°C .

N. V. Philips'
Gloeilampenfabrieken.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.