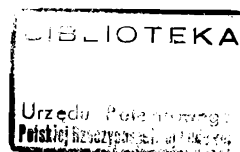
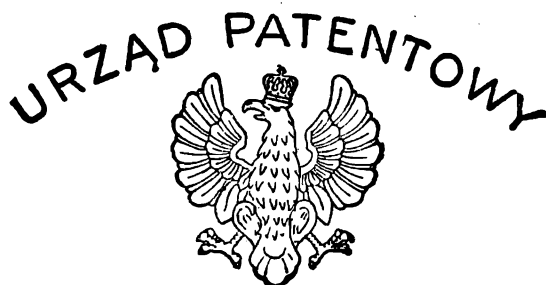


20 lutego 1926 r.



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY *G03c 1/54*

Nr 2994.

Kalle & Co. Aktiengesellschaft
(Biebrich, Niemcy).~~Kl. 57 b 10.~~*57b, 1/54***Sposób otrzymywania światłodruków.**

Zgłoszono 11 grudnia 1922 r.

Udzielono 23 września 1925 r.

Przedmiot wynalazku dotyczy sposobu otrzymywania warstewki światłoczułej na odpowiednim podłożu. Sposób ten można stosować do otrzymywania światłodruków oraz do zdjęć fotograficznych.

Do wyrobu papieru światłoczułego posługiwano się dotychczas tylko sposobem, tak zwanym, żelaznym, otrzymując papier zarówno do negatywów, jak i pozytywów. Ponadto do wyrobu papieru światłoczułego (używanego do światłodruków i w fotografii) stosowano już znane związki dwuazowe. Papier jednak otrzymywany tym ostatnim sposobem bądź nie jest dostatecznie czuły na działanie światła, bądź też niezbyt trwały, gdyż związki dwuazowe stosowane dotychczas łatwo się rozkładają.

Obecnie wykryto, że do otrzymywania światłodruków nadają się szczególnie do-

brze, tak zwane, bezwodniki dwuazowe, gdyż przy znacznej czułości na działanie światła posiadają jednocześnie wielką trwałość.

W charakterze podobnych soli dwuazowych wchodzi w grę przede wszystkim kwasy sulfonowe tlenków naftalino 1-2 lub 2-1 dwuazowych lub ich pochodne, szczególnie halogeno- i nitropochodne. Papier można przygotować najprościej, pociągając go cienką warstewką roztworu, np. kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftalino-4-sulfonowego. Skoro podłoże (papier, szkło, błonę), zaopatrzone w warstewkę tego rodzaju, wystawić pod obrazem na światło, to w miejscach dla światła dostępnych związek dwuazowy ulegnie rozkładowi i zostanie pozbawiony możliwości sprzężenia się z komponentem barwnika azowego. Zupełne rozłożenie roz-

poznaje się po wyblaknięciu żółto zabarwionego związku dwuazowego. W miejsca pod nieprzezroczystymi częściami obrazu światło nie przenika zupełnie lub w stopniu tylko ograniczonym. Wskutek tego znajdujące się tam bezwodniki dwuazowe zachowują zdolność sprzęgania z komponentami barwnika azowego. Skoro warstewkę naświetloną w ten sposób zanurzyć w kąpiel z komponentami azobarwnika, do którego dodano nieco alkali, to następuje sprzęganie, w miejscach nienaświetlonych wytwarza się barwnik azowy i powstaje dzięki temu obraz (rysunku) pozytywny. W razie zastosowania w charakterze wywoływacza rezorcyny otrzymuje się piękne czerwone odcienie.

Pokazało się ponadto, że nie jest warunkiem koniecznym łączenie komponentu barwnika azowego z warstewką naświetlaną, lecz że można bez obniżenia aktywności lub powstawania smug umieścić na podłożu wraz z bezwodnikami dwuazowymi jednocześnie i komponent barwnika azowego. Można więc podłoże pokryć warstwą, składającą się z tlenku dwuazowego i komponentu barwnika azowego np. rezorcyny, flo-roglucyny, metylogenylopyrazolonu zmieszanych ze sobą w ilościach molowych. Dla zapewnienia warstwie światłoczułej szczególnej trwałości, można dodać do roztworu niewielką ilość kwasu, np. winnego lub cytrynowego.

Skoro światłoczułą warstewkę przygotowaną w ten sposób podłożyć pod obraz (rysunek) i naświetlić, to można otrzymać odbitkę tego ostatniego, bądźto zanurzając naświetloną warstewkę w roztwór wodny jakiegokolwiek ługu, np. sodowego, sody, wodorotlenku wapniowego lub amonjaku, bądź, jeszcze korzystniej, pozostawiając ją w atmosferze gazu amonjakalnego, np., w wypadku najprostszym, umieszczając ją w części górnej butli z amonjakiem. W tym ostatnim wypadku otrzymuje się wyraźną

odbitkę natychmiast, bez użycia jakiegolwiek cieczy.

Wywoływanie obrazów można skutecznie i w inny jeszcze sposób.

Jak to już wzmiankowano, tlenki dwuazowe rozkładają się działaniem światła. Zanim jednak nastąpi całkowity rozkład, wytwarza się pewne połączenie, zawierające, być może, dalszą grupę wodorotlenkową, a w każdym razie zdolne sprzęgać się ze związkiem dwuazowym, który nie uległ zmianie. Wobec tego skoro warstewkę światłoczułą, utworzoną wyłącznie z bezwodnika dwuazowego bez domieszki komponenta barwnika azowego umieścić pod pozytywem, dopóki tlenek dwuazowy w miejscach naświetlonych nie wyblaknie i wystawić jeszcze podłoże przez czas krótki po zdjęciu obrazu na działanie światła, natenczas związek dwuazowy pozostały jeszcze w miejscach nienaświetlonych sprzęga się z częścią wodorotlenku dwuazowego przekształconego w komponent barwnika azowego, wskutek naświetlenia dodatkowego, i w tym wypadku działaniem alkali powstaje obraz pozytywny. Obrazy (odbitki) tego rodzaju można również otrzymać bez naświetlenia dodatkowego, wywołując je w alkaliach w dobrym oświetleniu słonecznym lub elektrycznym.

Zapomocą związków wymienionych można również z odbitki negatywnej otrzymać pozytywną. Osiąga się to w ten sposób, że do warstewki światłoczułej oprócz tlenku dwuazowego wprowadza się ciała wiążące kwasy, najwłaściwiej zanurzając ją w roztwór alkaliczny lub roztwór soli kwasu octowego (katalizator), poczem warstewkę tę suszy się. Naświetlając tę ostatnią pod negatywem, powstaje natychmiast w miejscach dla światła dostępnych widoczny obraz pozytywny, gdyż część związku dwuazowego przekształcona w komponent barwnika dwuazowego, sprzęga się niezwłocznie z częścią nierozłożoną związku dwuazowego.

Po przemyciu warstewki światłoczułej, co usuwa nienasświetlony związek dwuazowy, obraz zostaje utrwalony. Według tego sposobu można stosować nawet takie związki dwuazowe, jakie pod działaniem światła nie blakną całkowicie.

Można więc zapomocą warstewek światłoczułych przygotowanych sposobem niniejszym, otrzymywać zarówno odbitki pozytywne, jak i negatywne, stosując jedne i te same środki. Dodając do tlenu dwuazowego oprócz alkaliu jeszcze i zaprawę, np. emetyk, otrzyma się warstewki, które są wrażliwością na wpływ światła przewyższają chlorek srebrowy prawie że dwukrotnie. Można również obraz barwny cieniować (tonować), np. dwuchromianem i podobnymi środkami utleniającymi. Ciała te można również dodać do mieszaniny ciał tworzących warstewkę.

Zapomocą tego papieru światłoczułego można wykonywać z odbitek pozytywnych również i odbitki negatywne, nakładając papier światłoczuły na pozytyw i nasświetlając warstewkę światłoczułą. W tym celu powleczony warstewką papier musi być przezroczysty. Zamiast papieru przezroczystego można stosować błonę lub tej podobny materiał. Ponadto odbitki można otrzymywać zapomocą związków dwuazowych bez jakichkolwiek dodatków i szczególnych zabiegów dalszych, skoro podłoże nasświetlone pod odbitką (pozytywną) nasświetlić dodatkowo przez czas pewien i przechowywać w ciemności, np. w szufladzie. Po jakimś czasie tworzy się samo przez się w miejscach, w których związek dwuazowy uległ częściowemu tylko rozkładowi, t. j. w miejscach, nad którymi znajdowały się linie rysunku (obrazu), zabarwienie, dzięki czemu z pozytywu otrzymuje się znowu pozytyw.

Odbitki otrzymywane sposobem powyższym nadają się dostatecznie do celów zwykłych; są jednak czułe na działanie wo-

dy i zmywają się, np. na deszczu. Skoro jednak do warstewki światłoczułej wprowadzić pewne sole metalowe, szczególnie miedzi, żelaza, manganu lub rtęci, natenczas obrazy stają się zupełnie odpornymi na działanie wody, tak, że praktycznie można je uważać za trwałe. Wprowadzenie soli metalów tego rodzaju wywołuje prawdopodobnie powstawanie związków metali z odpowiednimi wodorotlenkami dwuazowymi lub barwnikami. Sole metalowe można wprowadzić do roztworu razem z tlenkiem dwuazowym lub komponentem roztworu barwnika dwuazowego, lub powlec nimi podłoże oddzielnie, albo dodać do kąpeli służącej do wywoływania, bądźto oddzielnie, bądź razem z komponentem barwnika azowego i alkalijskimi, dodanymi ewentualnie później. Dodanie soli podobnych, a szczególnie soli miedziowych lub niklowych, potęguje również trwałość odbitek, które wskutek tego nie blakną pod wpływem światła. Zabarwienie również zmienia się zależnie od soli stosowanych dzięki czemu można uzyskać najrozmaitsze odcienie, np. z chlorowanego kwasu 1 dwuazo-2-oksynaftalino-4-sulfonowego i rezorcyny można otrzymać, dodając soli cynku lub glinu, zabarwienie czysto czerwone, dodając soli wapniowych-niebiesko-czerwone, żelazowych — brunatne, manganowych — czarno-niebieskie, miedziowych — czerwono-fioletowe.

Do wywoływania obrazów w kąpeli wodnoalkalicznej nadaje się najlepiej amonjak rozcieńczony, woda wapienna i t. d.

Ponadto okazało się, że sole wapniowe, a szczególnie chlorek wapniowy, powodują szybkie wywoływanie odbitek zarówno w amonjaku, jak w innych kąpielach wodnych.

Przykład I. Odpowiedni papier powleka się roztworem 2,5 g kwasu 1-dwuazo-2-naftolo-sulfonowego w 1 litrze wody. Po wysuszeniu papier nadaje się do użytku i zyskuje wystarczającą trwałość. Papier ten

po naświetleniu pod pozytywem zanurza się w roztwór alkaliczny rezorcyny. Powstaje pozytywny obraz fioletowy.

W ten sam sposób można stosować inne bezwodniki dwuazowe, jak np. kwas 2-1 dwuazooksy-3-6 naftalino trójsulfonowy, *m*-bisduazo-*p*-dwufenol (Berichte 21, 3333) (czteroazodwufenol, Ber. 21, Str. 3333) lub Indazoltriazolen (Ber. 32, str. 1779 i Ber. 21, str. 3333).

Przykład II. Z kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftalino-4-sulfonowego emetyku i sody wytwarza się emulsję, którą pokrywa się papier, czyniąc go światłoczułym. Papier przygotowany w ten sposób należy przed użyciem zanurzyć w roztworze alkalicznym. Po naświetleniu przemywa się go w rozcieńczonym roztworze sody.

Przykład III. 20 części wagowych kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftalino-4-sulfonowego i 5 cz. kwasu winnego rozpuszcza się w 800 cz. wody, dodając roztwór 10 części wagowych rezorcyny w 200 cz. wody. Roztworem tym pokrywa się papier jak zwykle, poczem go się suszy.

Rezorcynę można zastąpić równoważnymi ilościami floroglucyny, fenylometylopyrazolonu i temu podobnych komponentów barwników azowych, a kwas winny kwasem cytrynowym, lub t. p. kwasem.

Przykład IV. 20 cz. wagowych chlorowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftalino-4-sulfonowego i 10 cz. wagowych rezorcyny rozpuszcza w 700 cz. wagowych wody, poczem do tego roztworu dodaje się roztwór 60 cz. wagowych siarczanu miedzi w 300 cz. wagowych wody.

Przykład V. 20 cz. wagowych chlorowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftalino-4-sulfonowego i 15 cz. wagowych floroglucyny rozpuszcza się w 700 cz. wody i do tego dodaje się roztwór 60 cz. wagowych chlorku miedziowego i 75 cz. wagowych chlorku wapniowego w 300 cz. wagowych wody.

Przykład VI. 17 cz. wagowych 1-dwuazo-2-oksynaftalino-4-sulfonowego i 10 cz. wagowych rezorcyny rozpuszcza się w 700 cz. wagowych wody i dodaje się roztwór 50 cz. wagowych siarczanu niklowego w 300 cz. wagowych wody.

Przykład VII. 2 cz. wagowych chlorowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftalino-4-sulfonowego i 10 cz. wagowych rezorcyny rozpuszcza się w 700 cz. wagowych wody i do tego dodaje się 60 cz. wagowych chlorku manganowego w 300 cz. wagowych wody.

Roztworami temi pociąga się podłoże cienką warstewką i wykończy się jak zwykle.

Po naświetleniu obraz (odbitkę) wywołuje się w wodnym roztworze alkalicznym w rodzaju np. wodorotlenku wapnia, amonjaku (o zawartości 5—10%) lub też działaniem amonjaku w stanie gazowym.

Przykład VIII. 17 cz. wagowych kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftalino-4-sulfonowego i 10 cz. wagowych rezorcyny rozpuszcza się w 1000 cz. wagowych wody.

Papier lub t. p. materiał pokryty roztworem powyższym po skopjowaniu zanurza się bądź w wywoływaczu, utworzonym z wodorotlenku wapnia, lub 5—10% wody amonjalkalnej, poczem przemywa się i zanurza w kąpieli z 5 cz. wagowych siarczanu niklowego i 100 cz. wagowymi wody i przemywa się powtórnie bądź też wywołuje się go w kąpieli amonjalkalno-miedziowej o składzie następującym:

2 części wagowe siarczanu miedzi rozpuszcza się w 80 cz. wagowych wody i dodaje się 20 cz. wagowych stężonego amonjaku, poczem papier przemywa się.

Przykład IX. 20 cz. wagowych chlorowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftalino-4-sulfonowego rozpuszcza się w 1000 cz. wagowych wody.

Papier lub t. p. materiał powleczoney tym roztworem po skopjowaniu zanurza się w kąpieli, składającej się z 2,5 cz. wagowych

rezorcyny 5 cz. wagowych siarczanu miedziowego rozpuszczonych w 80 cz. wagowych wody, do którego to roztworu dodano 20 cz. wagowych amoniaku stężonego. Po wywołaniu kopję przemywa się wodą. Można również kopję wywołać w kąpieli składającej się z 2,5 cz. wagowych rezorcyny, 20 cz. wagowych amoniaku stężonego i 80 cz. wagowych wody, poczem przemyć, zanurzyć w kąpieli z 5 cz. wagowych siarczanu miedzi rozpuszczonego w 100 cz. wagowych wody i przemyć powtórnie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania warstewek światłoczułych na podłożach właściwych,

znamienny tem, że w charakterze tworzywa światłoczułego stosuje się blaknące na świetle dwuazobezwodniki.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do dwuazobezwodnika dodają się komponenty barwników azowych.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tem, że do warstewki światłoczułej dodaje się alkalja ewentualnie i zaprawę.

4. Sposób według zastrz. 1 do 3, znamienny tem, że sole metalów, szczególnie miedzi, niklu, żelaza, manganu lub rtęci dodają się bądź do warstewki światłoczułej, bądź do kąpieli wywołującej.

Kalle & Co. Aktiengesellschaft.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.