



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134437

(51) Int. Cl.² G 03 C 5/34

(21) Patentsøknad nr. 4983/70

(22) Inngitt 30.12.70
17.03.66

(23) Løpedag

(62) Avdelt fra søknad nr. 162148
(Patent nr. 123675)

(41) Alment tilgjengelig fra 01.07.68

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 28.06.76

(30) Prioritet begjært 18.03.65, USA, nr. 440752

(54) Oppfinnelsens benevnelse Bruksferdig fremkallerblanding for to-komponent
diazokopieringsmateriale.

(71)(73) Søker/Patenthaver ADDRESSOGRAPH-MULTIGRAPH CORPORATION,
1800 West Central Road,
Mount Prospect, Ill.,
USA.

(72) Oppfinner KONRAD PARKER,
Park Ridge, Ill.,
USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Erling Quande,
Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner BRD patent nr. 889548
Kosar, "Light Sensitive Systems", N.Y. 1965, side 258.

Foreliggende oppfinnelse angår en bruksferdig fremkallerblanding av den art som er angitt i patentkravets ingress.

Diazokopieringsprosesser som er basert på lysømfintlige diazoforbindelser og deres evne til å danne diazofarvestoffer med et koblingsmiddel under de riktige pH-betingelser, er velkjente. De forskjellige metoder for å utføre fremkallingen innbefatter den fuktige og halvfuktige prosess, den tørre eller ammoniakkprosessen og i den senere tid den termiske prosess. Passende kopieringsmaterialer for den fuktige prosess betegnes som en-komponentmaterialer da de bare inneholder de lysømfintlige forbindelser, og koblingskomponenten forekommer i en separat pufret fremkallingsoppløsning og tilføres på tidspunktet for fremkallingen. Diazokopieringsmaterialet som fremkalles i en atmosfære av vanndamp og ammoniakk-gass, betegnes som regel som to-komponentmateriale da det inneholder såvel diazoniumsaltet som koblingskomponenten som er stabilisert mot for tidlig kobling i et surt medium. I termiske anordninger anvendes varme for å frigjøre de alkaliske materialer som sammen med diazoniumsaltet og koblingsmidlet foreligger på kopieringsmaterialet. Med alle disse systemer kan kopieringsprosessene utføres på vellykket måte, men ikke uten visse besværligheter som begrenser deres anvendbarhet og uten hvilke diazokopiering ville bli anvendt i betydelig større omfang som reproduksjonsmetode.

To-komponentmaterialet har funnet utbredt anvendelse ved reprodusering av tekniske tegninger. Fremkallingsprosessen ved hjelp av ammoniakk-gass og vanndamp er hurtig og praktisk talt tørr. Ammoniakkdamp trenger uten vanskelighet inn i overflaten av det eksponerte kopieringsark og passerer gjennom det lysømfintlige belegg som inneholder de sure stabilisatorer, hvorved beleggets pH-verdi skiftes til den alkaliske side. Ethvert overskudd av

134437

ammoniakk øker reaksjonshastigheten, mens ammoniakken damper av fra kopieringsarket uten å etterlate noen rest. En av de mest besværlige ulemper ved anvendelsen av ammoniakk ved fremkalling av diazokopieringsmaterialer ligger i den sterke lukt av ammoniakk i kopieringsområdet, samt i kopienes tilbøyelighet til å holde på lukten. Ammoniakkreproduksjonsmaskiner krever en anordning for avluftning for å fjerne de giftige damper. Herved begrenses innstalleringen av slike anlegg til steder hvor luftning kan anordnes uten vanskelighet. Utstyret kompliseres ytterligere ved nødvendigheten av at det må anordnes et gassfremkallingskammer for ammoniakkgassen og vanddampen og at det også kreves andre apparaturdetaljer for tilførsel av fremkallingsingrediensene til kammeret. Et slikt utstyr er selvsagt ikke egnet for anvendelse i kontorlokalet.

En-komponentsystemet har helt eliminert luftningsproblemet ved at fremkallingsvæsken direkte påføres på kopieringsarket. Reproduksjonsutrustningen for en-komponentpapir krever anvendelse av et varmeelement for tørking av kopieringsarket etter fremkallingen.

Oppvarmingssystemet byr på den fordel at kopieringen gjennomføres i tørr tilstand og uten nærvær av uønskede damper, men har den ulempe at selve fremkallingsmaterialet kan oppvise mangler i stabiliteten. Maskinene er besværlige på grunn av den varmemengde som sprer seg til det omgivende arbeidsområde.

Forsøk har vært gjort på å forenkle behandlingen av diazokopieringsmaterialer, spesielt to-komponentmaterialer, ved anvendelse av alkaliske væsker som påføres direkte på en med et latent bilde forsynt overflate. Disse tidligere forsøk på å komme bort fra vanskelighetene ved gassfremkalling har ikke ført frem av følgende grunner:

1. Generelt har anvendelsen av fortynnede alkaliske oppløsninger medført kopier med forholdsvis lav kontrast sammenlignet med ammoniakkfremkalling.

2. Tilførselen av større mengder av fortynnede alkalioppløsninger medfører ikke noen nevneverdig forbedring i kontrasten og innebærer en slik fuktning av arket at tørking er nødvendig ved anvendelsen.

3. Alkaliske fremkallingsoppløsninger inneholdende ikke-flyktige uorganiske salter, eksempelvis ifølge US patent nr.1841653, krever en utilbørlig lang tid for fremkalling av en kopi med passende billedkontrast.

4. Den farvetone hos azofarvebilder som fås med konvensjonelle to-komponent diazokopieringsmaterialer som fremkalles med uorganiske salter, avviker fra de nyanser som fås med ammoniakk. De erholdte bilder med avvikende nyanser er i visse tilfeller svakere, hvorved kopier med dårligere kontrastvirkning fås.

5. Fremkallingsoppløsninger inneholdende høye konsentrasjoner av uorganiske salter medfører den ulempe at krystaller av slike salter avsettes på de forskjellige valser, hvorved fås en stripet, ujevn fremkalling. Slike konsentrerte oppløsninger etterlater likeledes en rest av salt på kopien som medfører hurtig misfarging av avtrykkets bakgrunn.

Forsøk på å regulere tilførselen i væskeformig tilstand ved tillem্পning av slike fremgangsmåter som er velkjente ved fremkalling av en-komponent diazokopieringsmaterialer, for eksempel ifølge US patent nr. 2241104, for fremkalling av to-komponent diazokopieringspapirer under anvendelse av alkaliske væsker medfører tilførsel av for store væskemengder. Disse tidligere prosesser er i hovedsaken basert på en første tilførsel av en overskuddsmengde av fremkallingsoppløsning på kopiens overflate, hvorefter overskuddet avstrykes. Anvendelse av valseanordninger forsynt med spor krever i regelen en eller annen slags tørring av kopien etter fremkallingen.

Sammenfattende kan det sies at tidligere forsøk på å forenkle fremkallingen av diazokopieringsmaterialer, fremfor alt fremkallingen av to-komponent kopieringspapirer, ikke har medført like gode resultater som anvendelsen av ammoniakk under tørre betingelser og at det heller ikke har vært mulig å oppnå samme hastighet ved fremkallingen av det latente bilde. Prosessen har ikke på noen måte vært av tørr type slik at kopieringsarket fortsatt krevet en viss form for tørring, og tilslutt har reproduksjonskvaliteten vært mangelfull med hensyn på jevnhet og billedkontrast sammenlignet med den kvalitet som fås ved ammoniakkfremkalling.

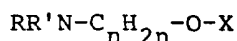
Foreliggende oppfinnelse er rettet på en forbedret bruksferdig fremkallerblanding for to-komponent diazokopieringsmaterialer, hvorved kopier av høy kvalitet fås på kort tid, i tørr tilstand

134437

4

og ferdig til anvendelse.

Oppfinnelsen angår således en bruksferdig, fremkallerblanding for to-komponent diazokopieringsmateriale, hvor blandingen inneholder et væskeformig alifatisk amin og en alkohol eller en glycolether og eventuelt vann, og fremkallerblanding er særpreget ved at den består i det vesentlige av 20-80 vekt% av aminet, såsom morfolin, piperidin, N-alkylmorfolin, N-alkylpiperidin eller et amin av formelen:



hvor R og R' er like eller forskjellige og er alkyl, hydroxyalkyl eller hydrogen, X er hydrogen, alkyl eller hydroxyalkyl, og n er 2,3 eller 4, oppløst i minst 10 vekt%, basert på blandingen, av en flerverdig alkohol, glycolether eller énverdige alkohol med 6 carbonatomer i molekylet, og hvor blandingen har en pH-verdi i området 10-14, det eventuelle vanninnhold er høyst 30 vekt% og den samlede mengde av alkohol eller glycolether og eventuelt vann utgjør høyst 80 vekt% av blandingen.

Ved bruk tilføres regulerte mengder av den konsentrerte fremkallerblanding ifølge oppfinnelsen til et fremkallingsområde, hvorefter et eksponert diazokopieringspapir føres gjennom fremkallingsområdet. I fremkallingsområdet tilføres den regulerte lille væskemengde direkte på overflaten som bærer et latent diazobilde, hvorved diazofarvebildet virkningsfullt fremkalles og kopiene fås tørre og luktfrie og ferdige til anvendelse.

Med en regulert mengde væske menes her mengder som ikke overstiger 3,0 g fremkaller pr. m² av den billedbærende overflate, fortrinnsvis mengder i området 0,5-2,0 g/m². Overraskende nok vil små mengder av fremkallingsvæsken som jevnt påføres over hele overflaten når kopien føres gjennom fremkallingsområdet, umiddelbart fremkalle det latente bilde under dannelsen av et synlig azofarvebilde.

I fremkallingsområdet påføres den begrensede væskemengde under trykk og fordeles jevnt over hele overflaten i et skikt med en tykkelse av omkring 1 μm som er tilstrekkelig for å bevirk hurtig billedfremkalling. Det viser seg at azofarvebildene fremkalles ensartet og jevnt overalt på kopieringsflaten, hvilket beviser fremkallerblandingens effektivitet. Et synlig, lesbart bilde begynner øyeblikkelig å dannes når kopien forlater frem-

kallingsområdet, og dets tetthet øker og når sin maksimalverdi i løpet av et minutt og vanligvis i løpet av 15 sekunder. Selvsagt er den hastighet med hvilken den maksimale kontrast oppnås, delvis avhengig av de koblere og diazoniumforbindelser som anvendes i den ved fremstillingen av kopieringsarkene anvendte sensibiliseringsblanding.

Den tilstand hos arket som her betegnes som tørr, kan defineres som tørrhet ved berøring så snart arket forlater fremkallingsområdet. Noen ytterligere tørring kreves ikke og kopien kan anvendes straks. Kopiene er frie for all motbydelig lukt. De ligger plant, rulles ikke opp og er frie fra bølgethet og andre uregelmessigheter som vanligvis opptrer ved papiroverflater på hvilke det er påført væske. Kopiene er heller ikke myke på grunn av nærvær av fuktighet i overskudd, hvilket ville forhindre at kopiene kan innsettes i akter, brettes og håndteres med automatiske stablingsanordninger i kopieringsanlegg. Man kan skrive på de erholdte kopier med blyant eller penn, og kopiene kan håndteres på alle andre mulige måter.

Hva angår fremkalling av to-komponent diazokopieringsmaterialet i sin alminnelighet foregår reaksjonen som en to-trinnsprosess som innbefatter:

1. Økning av pH-verdien i det område hvor diazosaltet og koblingskomponenten finnes, til det nivå hvor koblingsreaksjonen kan finne sted, og

2. Koblingsreaksjonen mellom koblingskomponenten og diazoniumsaltet.

Den annen reaksjon eller kobling, foregår med en hastighet som bare bestemmes av de spesielle reaksjonsmaterialer, så snart riktig pH-verdi er oppnådd.

Ved enhver praktisk gjennomførbar fremkallingsprosess må fremkalleren trenge inn i arkets overflate og nøytralisere syren ensartet og jevnt. Selvsagt ville ufullstendig nøytralisering i visse områder etterlate diazokomponenten ukoblet og føre til en uregelmessig fremkalt kopi. Det er følgelig kritisk at den alkaliske fremkallingsvæske fordeles over hele overflaten så ensartet at en jevn og ensartet behandling fås. Væsken må hurtig reagere med den sure bestanddel, den må ikke misfarve bakgrunnsområdene på kopien, og den bør endelig ikke absorberes i kopier-

ingsmaterialets basis, men forbli fullstendig på dennes overflate. Herved oppstår problemet å påføre akkurat den riktige mengde væske for å bevirke fremkalling uten for stor fuktning eller blødning av arket.

Kopieringsarkets overflate er overtrukket med en oppløsning inneholdende et lysømfintlig diazoniumsalt, en kobler og en sur bestanddel, og det har vist seg at kjemikaliene i sensibiliseringsoppløsningen avsettes på den individuelle struktur i papiroverflaten som består av tilfeldig fordelte cellulosefibre, og at de, når det gjelder filmer, absorberes inn i den behandlede og forberedte del av overflaten. For at fremkallingsvæsken skal være virkningsfull, må den trenge inn i og helt fukte den tilfeldige fiberstruktur eller den behandlede filmoverflate.

Fremkallerblandingen må være slik at den hurtig reagerer med den sure komponent i diazoovertrekket for å endre pH-verdien til det nivå hvor koblingsreaksjonen kan foregå. Fremkalleren bør forbli stabil under anvendelsen og ikke være utsatt for nedbrytning på grunn av oxydering under påvirkning av luften. Bakgrunnsflaten på de fremkalte kopier bør ikke misfarves i nevneverdig grad ved eldning med derav følgende minskning i kontrasten i kopien. Kopiens farvelinje bør svare til de nyanser som kan oppnås med ammoniakk og bør ikke ha avvikende farve. Konsentrasjonen av de forskjellige bestanddeler i fremkallerblandingen bør ikke variere på grunn av fordampning ved vanlig temperatur eller absorpsjon av vann fra atmosfæren. Fremkallerblandingen bør selvsagt ikke ha ubehagelig lukt, den bør ikke være giftig, og den må være enkel å behandle og anvende.

Fremkallerblandinger som oppfyller de ovenstående betingelser, inneholder 20 - 80 vekt% av et væskeformig alifatisk amin. Det alifatiske amin fortynnes med en flerverdig alkohol, en glycolether eller en énverdig alkohol med 6 carbonatomer i molekylet og eventuelt høyst 30 vekt% vann, eller blandinger av disse. Fortynningsmidlet er tilstede i mengder fra 20 til 80 vekt% av fremkallerblandingen, idet det foretrukne område er 40-60 vekt%.

Følgende aminer har vist seg særlig fordelaktige for fremkallerblandingen ifølge oppfinnelsen: monoethanolamin, isopropanolamin, 2-(2-aminethoxy)-ethanol, triethanolamin, diethanolamin,

2-amin-2-methyl-1-propanol, N-methylethanolamin, dimethylethanolamin, monoisopropanolamin, hexylamin, cyclohexylamin. Andre aminer har vist seg å være egnet til å fremkalle diazofarver, for eksempel beta-hydroxyethyltrimethylamin, N-aminoethyl-ethanolamin, alky-substituert morfolin og piperidin, men disse forbindelser er noe mindre fordelaktige da de har en merkbar lukt og innvirker skadelig på farvenyansen.

Anvendelse av et fortynningsmiddel i fremkallerblandingen ifølge oppfinnelsen byr på større frihet med hensyn til den mengde fremkallingsvæske som kan påføres innenfor det angitte område for tilførsel av den optimale aminmengde. Anvendelse av et fortynningsmiddel bidrar dessuten til å forbedre fremkallerens fordelbarhet og fuktvirkning over den overflate hvor den er påført.

Fortynningsmidlet kan være en av de følgende flerverdige alkoholer: hexylenglycol, diethylenglycol, polyethylenglycol, trimethylenglycol, ethylenglycol, propylenglycol, dipropylenglycol eller glycerol, og glycolethere, f.eks. ethylenglycolmonoethyl-ether ("Cellosolve"), diethylenglycolmonoethylether, eller butyl-"Cellosolve" eller en énverdig alkohol med 6 carbonatomer i molekylet, f.eks. 4-methoxy-4-methylpentanol-2 ("Pentoxol"), cyclohexanol eller hexanol.

Det har vist seg passende å anvende flerverdige alkoholer som er helt forenelige med de alifatiske aminer og som ikke har uheldig innvirkning på kopiens kvalitet. Flerverdige alkoholer, for eksempel hexylenglycol, og glycolethere forbedrer også fordelbarheten av fremkallingsvæsken. I en viss utstrekning er valget av fortynningsmiddel avhengig av det anvendte utstyr. Det kan således være ønskelig å minske viskositeten ved tilsetning av vann, en énverdig alkohol eller blandinger derav.

Generelt kan, fremkalleren ifølge oppfinnelsen anvendes for de fleste handelsførte to-komponentpapir. Kvaliteten av den ferdige kopi og den hastighet med hvilken kopien fremkalles, er delvis avhengig av den koblingskomponent og det diazoniumsalt som anvendes. Eksempler på slike diazoforbindelser som anvendes, er de diazoniumsalter som fås ved diazotering av følgende aminer: p-amino-N,N-diethylanilin, p-amino-N-ethylanilin, p-amino-N-ethyl-N-hydroxyethylanilin, p-amino-N-methyl-N-hydroxyethylanilin, p-amino-N,N-di- β -hydroxyethylanilin, p-amino-m-ethoxy-N,N-diethyl-

anilin, p-amino-N-ethyl-o-toluidin, p-amino-N-ethyl-m-toluidin, p-amino-N,N-diethyl-m-toluidin, p-amino-N-ethyl-N- β -hydroxyethyl-m-toluidin, N-p-aminofenylmorfolin eller 1-amino-2,5-diethoxy-4-morfolinbenzen.

Eksempel på anvendbare koblere er resorcinol, acetoacet-anilid, 4-klorresorcinol, diresorcinol, diacetoacetylethylen-diamin, aminoethylethanolaminamid av 3-hydroxy-2-nafthalensyre, 2,3-dihydroxy-6-nafthalen-sulfonsyre (natriumsalt).

Visse av de mange handelsførte to-komponent diazokopieringsmaterialer gir bedre kontrast og hurtigere fremkalling enn andre ved anvendelse av fremkallerblandingen ifølge foreliggende oppfinnelse. Det kan imidlertid sies at de fleste to-komponent-papirer gir godtagbare kopier.

De i eksemplene angitte prosenttall er i vekt hvor annet ikke er angitt.

Eksempel 1

Et diazokopieringspapir ble fremstilt med følgende to-komponent-sensitiveringsoppløsning:

vann	600 ml
diethylenglycol	40 ml
sitronsyre	20 g
sinkklorid	50 g
isopropylalkohol	10 ml
2,3-dihydroxynafthalen-6-sulfonsyre (natriumsalt)	40 g
p-diazo-N,N-diethyl-anilinsinkklorid	15 g
thioureamateriale	30 g
vann opp til	1000 ml

Oppløsningen ble påført som belegg på et passende papir, for eksempel et sulfittpapir med en flatevekt på 75 g/m^2 , i en mengde på ca. 15 g/m^2 .

Det sensibiliserte papir ble utsatt for aktinisk stråling, for eksempel ved kontaktbelysning gjennom en gjennomskinnelig eller gjennomlysbar original.

En fremkallerblanding ble fremstilt ved sammenføring av følgende bestanddeler i et blandekar ved værelsetemperatur

og efterfølgende grundig blanding:

monoethanolamin	60%
hexylenglycol	20%
vann	20%

Blandingens pH var 12,7. Det ovennevnte belyste diazopapir ble ført gjennom fremkallingsområdet med en hastighet på ca. 9 m/min, hvorved 1,1 g fremkallingsoppløsning pr. m² ble påført på den med det latente bilde forsynte overflate.

En undersøkelse med hensyn til azofarvekopiens kontrast ble målt til forskjellige tider etter gjennomgangen gjennom prosessstrinnene og viste følgende resultater:

<u>Svertningsenheter</u>					<u>Ammoniakk-</u> <u>fremkalling</u>
<u>15 sek.</u>	<u>30 sek.</u>	<u>60 sek.</u>	<u>2 min.</u>	<u>5 min.</u>	
1,07	1,11	1,13	1,15	1,15	1,18

Ovenstående verdier representerer et gjennomsnitt av flere avlesninger på kopien ved hjelp av en standard refleksjonssvertningsmåler, og verdiene betegner refleksjonssvertningsenheter ved kalibrering av instrumentet mot en magnesiumoxydblokk.

Kopien var umiddelbart lesbar da den kom ut av det siste behandlingstrinn. Små varmemengder som tilførtes ved fremkallingen, for eksempel ved oppvarming av fremkallingsoppløsningen eller oppvarming av den utkommende kopi, påskynder dannelsen av azofarvebildet. Ved kopier med sorte linjer kan dette være ønskelig. Kopien kjennes tørr ved berøring, og dens fuktighet var mindre enn 10%. Den kunne håndteres, forsynes med påskrift med blekk eller blyant, bøyes og arkiveres. En undersøkelse av kopien etter flere ukers eldning viste ikke noen utilbørleg misfarvning av bakgrunnen, hvilket betyr at kopien i alle henseender var sammenlignbar med en diazokopi som var behandlet ved konvensjonelle fremkallingsmetoder.

Følgende eksempler viser forskjellige fremkallerblandinger ifølge oppfinnelsen. I alle tilfeller fikk man med fremkallerblandingene diazotrykk av den kvalitet som er angitt i eksempel 1.

134437

10

Eksempel 2

2-(2-aminoethoxy)-ethanol	40%
hexylenglycol	25%
diethylenglycol	10%
vann	25%

pH-verdi 12,3

Eksempel 3

diethanolamin	40%
diethylenglycol	30%
4-methoxy-4-methyl-pentanol-2	20%
vann	10%

pH-verdi 11,7

Eksempel 4

morfolin	5%
monoethanolamin	10%
dimethylethanolamin	5%
"Pentoxol"-oppløsningsmiddel	20%
"Cellosolve"	10%
hexylenglycol	25%
vann	25%

pH-verdi 11,9

Eksempel 5

monoethanolamin	50%
N-methylethanolamin	10%
triethanolamin	10%
methyl-"Cellosolve"	10%
vann	20%

pH-verdi 12,2

Eksempel 6

monoethanolamin	40%
ethylenglycol	30%
glycerol	10%
vann	20%

pH-verdi 12,4

Eksempel 7

monoethanolamin	40%
tetraethylenglycol	30%
vann	30%
pH-verdi 12,8	

Eksempel 8

diethylentriamin	50%
hexylenglycol	25%
vann	25%
pH-verdi 12,9	

Eksempel 9

cyclohexylamin	50%
diethylenglycol	25%
vann	25%
pH-verdi 13,1	

Eksempel 10

triethanolamin	27%
monoethanolamin	13%
hexylenglycol	5%
diethylenglycolmono- methylether	55%

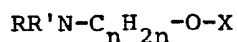
I samtlige ovenstående eksempler var fremkallerne ytterst stabile. Skjønt en viss avdampning inntrådte hos fremkallerne under betingelser hvor det var lav fuktighet, viste det seg at konsistensen forble praktisk talt uforandret. Ingen nevneverdig forandring ble iaktatt i deres effektivitet som alkaliske forbindelser når de ble utsatt for luft i lengre tid ved anvendelse ifølge eksempel 1. Materialene viste seg å være sikre ved behandling og kunne lagres i beholdere i lengre tid uten uheldig innflytelse.

134437

12

P a t e n t k r a v

Bruksferdig fremkallerblanding for to-komponent diazokopieringsmateriale, hvor blandingen inneholder et væskeformig alifatisk amin og en alkohol eller en glycolether og eventuelt vann, k a r a k t e r i s e r t v e d at fremkallerblandingens består i det vesentlige av 20-80 vekt% av aminet, såsom morfolin, piperidin, N-alkylmorfolin, N-alkylpiperidin eller et amin av formelen:



hvor R og R' er like eller forskjellige og er alkyl, hydroxyalkyl eller hydrogen, X er hydrogen, alkyl eller hydroxyalkyl, og n er 2,3 eller 4, oppløst i minst 10 vekt%, basert på blandingen, av en flerverdig alkohol, glycolether eller énverdig alkohol med 6 carbonatomer i molekylet, og hvor blandingen har en pH-verdi i området 10-14, det eventuelle vanninnhold er høyst 30 vekt% og den samlede mengde av alkohol eller glycolether og eventuelt vann utgjør høyst 80 vekt% av blandingen.