



PATENTNI SPIS BR. 11962

Murray Humphrey Desmond, hemičar, Spencer Douglas Arthur, hemičar
i Norton & Gregory Limited, London, Engleska.

Postupak za ferocianidno kopiranje.

Prijava od 9 oktobra 1934.

Važi od 1 maja 1935.

Ovaj se pronalazak odnosi na postupak za ferocianidno kopiranje.

Poznato je da se osnova, osetljiva prema svetlosti, obično hartija, spravlja na taj način, što se ista prevlači rastvorom, koji sadrži gvozdene soli i fericianid i suši. Kada se takva osnova izloži svetlosti iza kakvog crteža, onda se gvoždena so na delovima, koji nisu zaštićeni protiv svetlosti redukuje u drugu gvozdena so, koja može reagirati sa fericianidom — kada se obradi vodom — da bi se dobila plava boja. Otisci se fiksiraju, t. j. čine se stabilnim prema dejstvu svetlosti na taj način što se ispiraju vodom, pri čemu se rastvorljive soli uklanjaju i prema tome onemogućava se dalje dejstvo svetlosti. Ovaj postupak je uopšte poznat kao postupak soli ferocianida ili plavi otisak (kopija).

Mada je običan postupak razvijanja i fiksiranja eksponiranih otisaka ferocianida pranjem u vodi vrlo prost, on imadu nezgodu, što se ceo otisak mora potopiti u vodu i temeljno oprati, da bi se sigurno uklonile sve rastvorljive osetljive soli. Posledica toga je, što je potrebno vreme i prostor za sušenje otisaka i už to papir teži da se nabire. Cilj je ovom pronalasku da da poboljšani postupak kopiranja u kome se uobičajeno pranje izostavlja. Ovaj željen rezultat postiže se po pronalasku hemiskom obradom osetljivih soli, na koje nije bilo dejstva, posle izlaganja svetlosti, da bi se učinile neosetljive prema svetlosti, tako da se otisak „fiksira“ a da se ne moraju uklanjati ove soli. Kako postupak ferocianida zavisi od dejstva redukovanih feri soli sa fericianidom to je na-

ravno potrebno fiksirati (učiniti neaktivnim bilo samo feri so ili fericianid).

Ovaj pronalazak obuhvata postupak za proizvođenje stabilnih fero-cianidnih otisaka (kopija) bez uobičajenog pranja, u kome se ferocianidna hartija, posle osvetljavanja, po površini obrađuje rastvorom, koji sadrži hemiski agens za fiksiranje za feri-so ili za fericianid, sa kojim se hartija prevlači.

Rastvor, koji sadrži hemiski agens za fiksiranje koji je u prvom redu vodeni rastvor, mada u cilju kratkoće on će se zvati u ovom opisu i zahtevima „rastvor za fiksiranje“ (fiksir), vrši dvostruku funkciju jer deluje i kao rastvor za izazivanje, koji vrši reakciju pomoću fero soli i fericianida da bi dao željenu boju eksponiranim delovima otiska.

Prilikom izvođenja pronalaska, feri so se fiksira obradom eksponirane hartije na pr. brisanjem sunderom preko nje sa razblaženim vodenim rastvorom alabog alkalija, kao što boraks ili alkalni perborat, kada se negativ fiksira tako da se dalje može eksponirati na svetlosti a da ne poplavi. Ortofenantrol je primer jedne druge vrste jedinjenja, koje se može upotrebiti za fiksiranje zaostale feri soli, pošto ona ima tu osobinu da obrazuje nereaktivno koordinisano jedinjenje sa gvoždem. Fiksiranje zaostale feri soli na taj način ima tu nezgodu, što kvari boju plave pozadine i teži da linije otiska budu razplanute. Materije, koje fiksiraju samo feri soli u o svetljenom otisku, nemaju snagu čuvanja plave pozadine protivu svetlostnog dejstva beljenja usled suvišnog izlaganja svetlosti, p

je bolje stoga upotrebiti fiksir, čiji je glavni zadatak da fiksira nepromenjeni fericianid. Ovaj fiksir (rastvora za fiksiranje) može sadržati kakav agens, koji ima osobinu da fiksira zaostale gvozdene soli, što će sada biti objašnjeno.

Prema ovom prvenstvenom obliku izvođenja pronalaska fero-cijanidna hartija obrađuje se, posle izlaganja svetlosti, sa nerastvaračem fericianida ili agensom za fiksiranje, t. j. sa agensom, koji može reagirati sa rastvorljivim fericianidom, da bi se dobio nerastvorlivi derivat. Primer podesnog agensa ove vrste jesu u prvom redu rastvori soli nikla, cinka, mangana, kadmiuma i kobalta.

Rastvorljiva organska tela, koja mogu dati nerastvorljiva jedinjenja sa fericianidima, mogu se upotrebiti, ali ne neobična nezgoda tih reagensa u tome je, što oni često daju neželjene boje otisku, naročito pri izlaganju svetlosti i vazduha. Na pr. ferocianidna hartija obrađena sa fiksirom koji sadrži bazisno bojilo auramin, indeks boje 655, i blagi oksidirajući agens (na pr. natrium hlorat), čini se postojanom prema svetlosti, ako se to izlaganje ne produži suviše.

U cilju najboljih rezultata fericianidni agens za fiksiranje mora se upotrebiti u takvoj visokoj koncentraciji da ne nastupi kristalizacija na površini otiska, kada počne sušenje fiksira. Maksimalne koncentracije rastvora, koje se mogu upotrebiti za tanak jednolik sloj pomoću mehaničkih srestava na hartiji normalne moći upijanja a bez kristalizacije jesu sledeće:

Sulfat nikla	15—20 %
Mangan-sulfat	20—30 %
Cink sulfat	30—40 %

Za ručnu primenu ovi se rastvori moraju razblažiti u razmeri: 3 zapremine vode na deset zapremina rastvora, da bi hartija primila veću količinu tečnosti. U suprotnom slučaju soli mogu kristalizovati i obrazovati nejasne slike.

Kao posledica njihovog dejstva „fiksiranja“ na fericianidu, gde pomenute metalne soli (fiksiri) daju otiske u kojima su neosvetljeni delovi obojeni, pri čemu se dobijaju ove boje:

Niklene soli	jasno žuto
Cinkove soli	bledo-žuto
Manganove soli	crveno
Kadmiumove soli	bledo-žuto
Kobaltove soli	ciglja crveno.

Rastvor za fiksiranje može isto tako sadržati kakav agens za kvašenje t. j. materiju, koja snižava površinski napon rastvora, čime se povećava težnja tečnosti da se razliva i prodre u materijal podloge. Može upotrebiti butil-alkohol ili ma koja dobro poznata marka agensa za kvašenje.

Nađeno je da je vrlo povoljno staviti kakav oksidišući agens na otisak fero-cijanida, a dobro je isti upotrebiti kao komponentu fiksira. Takav agens izgleda da zadovoljava dva zadatka: da čini tamnijom boju pozadine i da povećava postojanost otiska prema svetlosti. Iskustvo je pokazalo da se najbolje dejstvo postiže vezom jakog ili brzo-dejstvjućeg oksidišućeg agensa, kao što je persulfat, sa srazmerno blagim ili lako-dejstvjućim oksidišućim agensom, kao na pr. hlorati. Hlorat se može upotrebiti i sam.

U fiksiru treba da je prisutan kakav jači oksidišući agens samo u dovoljnoj koncentraciji, da bi se dobila puna duboka boja pozadine. Na pr. podesna koncentracija za amonijum-persulfat je 2%. Lagano dejstvjući oksidišući agens treba upotrebiti u što višoj koncentraciji, čime se izbegava kristalizacija. Na pr. rastvor za mehaničko obrađivanje može sadržati oko 10—20% natrium-hlorata

Dalje je, po pronalasku, nađeno da pri fiksiranju ferocianidnog otiska sa nerastvaračima fericianida, treba pažljivo podešiti kiselost osnove (podloge) i izazivača tako, da s jedne strane ne bude prisutne, u dovoljnoj količini, slobodne kiseline, da bi se rastvorio pr izvedeni nerastvorljiv fericianid i time dato postreka slobodnim fericianidnim jonima, koji mogu izazvati diskoloraciju u prvobitno zaštićenim delovima podloge pri ponovnom osvetljavanju i da s druge strane podloga (osnova) treba da je na kiseloj strani neutralnosti, da ne bi prusko plavo pozadine izbledelo. Blage alkalije imaju to dejstvo, da prusko plavo preobrate u belo jedinjenje, naročito pri izlaganju vazduhu, te se otuda ne mogu preporučiti za podešavanje kiselosti. Podešavanje se u prvom redu vrši unošenjem nerastvarača fericianida u rastvor.

Izgleda verovatno da prisutstvo u fiksiru reagensa dopušta obrazovanje na obrađenoj hartiji nerastvorljivih bazisnih soli gvožđa mesto prvobitne rastvorljive soli gvožđa sa kojima je hartija prevučena. Ova reakcija pojačava dejstvo proizvedeno taloženjem nerastvorljivog fericianida mesto rastvorljivog fericianida prvobitno prevučenog na papiru. Ako se feri jon veže sa nerastvorljivim jedinjenjem istovremeno kada se fericianidni jon veže sa nerastvorljivim jedinjenjem, onda se smanjuje mogućnost obrazovanja bilo feri-ferocianida, koji se oboje kada se kopija osvetli.

Smeša treba da sadrži dovoljno visoku kiselost, da bi se omogućilo puno izazivanje plave boje gde je senzibilna hartija upočetku osvetljena. Podesan reagens dobija se od amonijumove ili alkalne soli slabe

kiseline, kao što je amonijum ili alkalni acetat ili citrat zajedno sa podesnim agensom za kiselost. Najpodesniji reagens je smeša nekog monobaznog i dvobaznog fosfora u približno jednakim razmerama sa ili bez male količine kakvog kiselog sulfata.

Sledeći su primeri podesne smeše, koja se može dodati rastvoru:

8% kalijum citrata plus 4% limunske kiseline.

7% natrijum-acetata plus 3% sirćetne kiseline.

5% trgovinskog diamonijum-hidro fosfata plus 5% amonijum dihidro fosfata.

Ova fosforna smeša ima pH vrednost od oko 4,0, i ova izgleda da je najbolja reakcija za fiksiranje.

Postupak se izvodi najbolje sa ferocianidnim hartijama, koje ne sadrže, kao što je obično slučaj, višak feri-soli u odnosu na fericianid, jer ovaj višak izaziva postupno slabljenje pozadine u gotovoj kopiji. Nezgoda upotrebe takve hartije je u tome, što višak fericianida u odnosu na feri-so daje sporo kopiranje, verovatno zato što žuta boja fericianida sprečava puno dejstvo plavih aktiničnih zrakova na gvozdenu so. Višak fericianida ima tu nezgodu što, pošto velika koncentracija gvozdene soli nije mogućna, maksimalna dubina boje hartije nije velika.

Srazmerno mala dubina boje ferocianidne hartije gornje vrste može se popravljati premazivanjem površine kakvom bojadišućom materijom, koja je što komplementarnija po boji pruskom plavom. Na pr. fiksir može sadržati malu količinu komplementarne žute boje, na pr. tartrazin, indeks boje 640, čime se može dobiti kopija, koja pokazuje jasno žute linije na tamno-zelenoj podlozi.

Ferocianidna hartija u kojoj je fericianid u otvorenom suvišku iznad feri-soli može dobiti prvo prevlačenjem ili impregnisanjem podloge sa fericianidom i onda posle sušenja sa feri soli. Tako spremljena hartija daje, pored viška fericianida, dobro sredstvo za brzo kopiranje. Alternativno, feri-so i fericianid mogu se prevući zajedno, ali prvi postupak izgleda da je korisniji.

Trgovinske ferocianidne hartije sadrže pet ili više puta toliko soli po težini nego ferocianida. Po pronalasku dobivaju se najpostojanije kopije ako hartije, upotrebljene po ovom pronalasku, sadrže dvaput više fericianida po težini nego gvozdenu so, kao što je opisano u donjem primeru. Takva smeša daje sporokopirajuću hartiju i prema tome preporučljivo je za praksu da se upotrebljuje visok odnos fericianida prema soli

gvožđa, ukoliko se to slaže sa željenom brzinom kopiranja hartije.

Za najbolje rezultate, naročito u pogledu postojanosti ko ije, potrebno je uzeti hartiju sa niskom sadržinom sulfita obrađene kaše. Preporučuje se dobra hartija.

Bolje je i za fabrikaciju ferocianidne hartije i za fiksiranje iste, po ovom pronalasku, naneti podesne reagensne na podlogu pomoću mašine sa valcima, prvenstveno one vrste, koja vodi računa o raspodeli reagensa u tankom i ravnomernom sloju preko površine podloge.

Za ilustraciju pronalaska dati su nekoliko specifičnih primera izvođenja pronalaska. Primer I, II, III i IV odnose se na ferocianidnu hartiju, koja je spravljena na isti način kao hartija iz primera V. Dobri se rezultati mogu postići upotrebom ferocianidne hartije normalnog sastava.

Primer I.

Ferocianidna hartija, spremljena na isti način kao i ona opisana u primeru V, posle izlaganja na svetlosti iza jednog crteža ručno se briše sa suhom sa rastvorom koji sadrži 10 grama mangan sulfata u 100 cm³ vode, a zatim se suši.

Primer II.

Ferocianidna hartija, spremljena na isti način kao i ona opisana u primeru V, posle izlaganja na svetlosti iza jednog crteža, fiksira sa obradom u napravi za premazivanje, koja nosi tanak sloj tečnosti po površini hartije iz suda napunjenog rastvorom koji sadrži 20 gr. sulfata nikla i 4 gr. kalijum persulfata rastvoreni u 100 cm³ vode.

Primer III.

Ferocianidna hartija, spremljena na isti način kao i ona opisana u primeru V, posle izlaganja na svetlosti iza jednog crteža, fiksira se pomoću jedne naprave kao u primeru II obradom sa rastvorom koji sadrži 10 gr. hlorida cinka 2 gr. kalijum persulfata i 1 cm³ sumporne kiseline rastvorene u 100 cm³ vode.

Primer IV.

Ferocianidna hartija, spremljena na isti način kao i ona opisana u primeru V, posle izlaganja na svetlosti iza jednog crteža, fiksira se na sličan način u napravi obradom sa rastvorom za fiksiranje ovog sastava:

sulfat nikla	88 gr.
amonium persulfat	13 gr.
amonium dihidro-fosfat	22 gr.
diamonium hidro-fosfat	22 gr.
natrium bisulfat	6 gr.
natrium hlorat	44 gr.
voda	440 cm ³ .

Ova formula se može menjati zame-
njivanjem niklsulfata istom težinom cinka
ili mangan sulfata. Ako se nanese ručno
na pr. sunderom, rastvor se može razblažiti
u razmeri: tri dela po zapremini dosipane
vode na svakih 10 delova po zapremini ra-
stvoru, kao što je ranije objašnjeno.

Primer V.

List lako apsorbujuće, dobrog kvaliteta
hartije od krpa obrađuje se u napravi za
premazivanje i to rastvorom ovog sastava:

Kalium feri-cianid oko	200 gr.
voda	4000 cm ³ .

a zatim pošto se osuši obrađuje se na sličan
način ovim rastvorom:

feri amonium oksalat oko	100 gr.
amonium oksalat	142 gr.
voda	4000 cm ³ .

Tako spravljena hartija, koja ima u
višku feri-cianida u odnosu na feri-so, o-
svetljava se iza jednog crteža i otisak se
fiksira u napravi rastvorom sledećeg sastava:

sulfat nikla	20 gr.
amonium persulfat	2 gr.
kalium dihidro-fosfat	5 gr.
binatrium hidro-fosfat	5 gr.
natrium bisulfat	2 gr.
voda	100 cm ³ .

Alternativno gorjna količina fericianida
(oko 200 gr.) može se rastvoriti u rastvoru
feri amonium oksalata i hartija se tada pre-
vlači ovim rastvorom.

Pronalazak izostavlja proceduru pranja
običnog postupka fericianida i pruža brz i
lak način za pozitivno fiksiranje fericianidne
hartije i daje poboljšanu sliku. Pronalazak
dopušta isto tako kombinovanu upotrebu
naprave za kopiranje i fiksiranje, tako da
se gotovi otisci mogu načiniti sa jednog
crteža sa povećanom lakoćom i brzinom
rada.

Patentni zahtevi:

1) Postupak za dobijanje stabilnih
fericianidnih otisaka bez uobičajenog pranja,
naznačen time, što se fericianidna hartija,
posle osvetljavanja, po površini obrađuje
sa rastvorom, koji sadrži hemijski agens za
fiksiranje za feri so ili fericianid, sa kojim
se hartija prevlači.

2) Postupak po zahtevu 1, naznačen
time, što se fericianidna hartija obrađuje
sa rastvorom za fiksiranje, koji sadrži slabi
alkalij ili ortofenantrol za fiksiranje feri soli.

3) Postupak po zahtevu 1, naznačen
time, što se osvetljena fericianidna hartija
obrađuje sa rastvorom soli nikla, cinka, man-
gana, kadmiuma ili kobalta, da bi se fik-
sira fericianid.

4) Postupak po zahtevima 1, 2 ili 3,
naznačen time, što se osvetljena hartija o-
brađuje sa agensom za oksidisanje pored
agensa za fiksiranje.

5) Postupak po zahtevu 4, naznačen
time, što se i jak i blag agens za oksidi-
sanje (na pr. soli kao što su persulfat i
hlorat na primer natrium hlorat) stavlja
na hartiju.

6) Postupak po zahtevima 4 ili 5, na-
značen time, što se agens za oksidisanje
upotrebljava kao komponenta rastvora za
fiksiranje.

7) Postupak po jednom od prednjih
zahteva, naznačen time, što se osvetljen o-
tisak obrađuje sa rastvorom za fiksiranje,
koji sadrži agens za fiksiranje i reagens.

8) Postupak po jednom od prednjih
zahteva, naznačen time, što se osvetljena
hartija obrađuje sa rastvorom za fiksiranje,
koji sadrži agens za fiksiranje i agens za
kvašenje.

9) Postupak po jednom od prednjih
zahteva, naznačen time, što se fericianidna
hartija sprema tako, što se prvo nanosi ra-
stvor fericianida na podlogu i zatim kada
se osuši nanosi se rastvor feri soli, pri čemu
se komponente nanose u tolikim količinama
da dobijena fericianidna hartija sadrži u
višku fericianid iznad feri soli.

10) Postupak po jednom od prednjih
zahteva, naznačen time, što rastvor za fik-
siranje sadrži bojadišuću materiju, na pr.
žutu boju, koja je što više komplementarna
po boji, prusko plavoj boji.

11) Postupak po jednom od prednjih
zahteva, naznačen time, što podloga fero-
cianidne hartije ima samo malu količinu
drvene kaše obrađene sulfatom.

12) Rastvor za fiksiranje radi upo-
trebe u postupku naznačenom u jednom
od prednjih zahteva, naznačen time, što
sadrži agens za fiksiranje za feri soli ili
fericianid.

13) Rastvor za fiksiranje po zahtevu
12 naznačen time, što sadrži isto tako i
jedan agens za oksidisanje sa ili bez
reagensa.

14) Rastvor za fiksiranje po zahtevima
12 ili 13 naznačen time što sadrži so nikla,
cinka, mangana, kadmiuma ili kobalta i
agens za oksidisanje sa ili bez reagensa.