

KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (5)

Izdan 15. Juna 1929.

PATENTNI SPIS BR. 6024

Chemische Fabriek L. van der Grinten, Venlo, Holandija.

Postupak za proizvodjenje jedinjenja tipa diaco.

Prijava od 1. juna 1927.

Važi od 1. avgusta 1928.

Pronalazak se odnosi na postupak za proizvodjenje diaco jedinjenja, kod kojega se jedan sloj, koji sadrži diaco jedinjenja, koja na svetlosti blede, osvećljava kroz providni original i iza toga razvija. Sloj, koji je svetlosno oseljiv nanosi se pri tom na zgodne nosače, kao papir i slično. Tako dobiveni papiri ili sl. sposobni su za umnožavanje pomoću osvećenja kroz providne slike, kao crteže, fotografije i t. sl.

Kako je poznato, osniva se ovo dejstvo na tome, da se kod osvećljavanja kroz providni original, koji je postavljen na svetlo oseljivi sloj, diaco jedinjenje rastvara na mestima, na koje je prodrlo (verovatno radi obrazovanja jednog phenola) i radi toga nije više sposoban za obrazovanje jedne aco-boje, sa komponentama aco-boje, dok spoj na mestima, koja od svetla nisu pogođena ostaje nepromenjen i može obrazovati, pod odgovarajućim uvetima, sa jednom sklopnom komponentom jednu aco-boju.

Kod oseljivih slojeva, u kojima se sa diaco-jedinjenjem nalazi već i jedna aco-komponenta, dovoljno je jednostavno razvijanje s alkalijem n. pr. amonijak u gasovitom stanju ili slične gasovite baze. Ako se u svetlo-oseljivom sloju ne nalazi ni jedna aco-komponenta, onda za obrazovanje boje služi smeša alkalija i jedne aco-komponente.

Dobivena slika je pozitiv, ako se proizvada od providnog poziliva. Pomenuto razvijanje uslovljava ujedno i fiksiranje slike, jer onda daljnje dejstvovanje svetla na sliku ne može na njoj ništa više izmeniti.

Već prije upotrebljavala su se diaco-jedinjenja za gore pomenute i analogne ciljeve i opisani su u literaturi n. pr.

Feer, nemački patent 53455—1869,

Green, Crosz und Bevan, Nemački patent 56606—1890,

A. G. T. A., Nemački patent 82239, 1894,

Schoen, nemački patent 111416, 1899,

Kalle, nemački patent 376385 379997, 381551, 383510, 386433, 386434,

Kalle, engleski patent 210862 i 234818, franc. patent 558463 sa dopunom 30585.

Dalje, navodi literature manje više slične primere diaco-jedinjenja, među ostalima:

Eders Jahrb. für photographie 1896, strana 261,

Photographische Korrespondenz, Juni Heft 1895,

Photochemische Studien, 1894, strana 45,

Phot. Mitt., Teil 37, strana 263,

Journal of the Chem. Soc., 1907, strana 35,

The Amateurphotographer, 1907, strana 148,

Ber. 1902, Teil 34, strana 1668,

Französische P. S. Nr. 457446, 1913,

Kodak Abstracts 1924, strana 29.

Dalje se nalaze opširni opisi svetlo oseljivih diaco jedinjenja u:

Plotnikow, Lehrbuch der allgemeinen Photochemie, 1920 strana 540 ff.

Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie, 1926, Band 4, Teil 2, strana 469 ff.

Od ovih postupaka važan je za praksu samo onaj, koji je opisan u Kalleovim patentnim spisama, premda ovaj poznati svetlo oseljivi papir proizveden prema ovom postupku, ne daje dovoljno tamno obojene tonove, dok i izbledeli delovi (osnova) nisu i ne ostaju sasvim bezbojni. Ostali postupci nisu delimično postigli praktičnu važnost, jer su upotrebljena diaco-jedinjenja pokazala doduše dovoljnu oseljivost za svetlo, ali nedovoljnu stalnost. Ovi postupci pokazali su se nedovoljni radi gore navedenih nedostataka i jer nije bilo moguće dobiti dovoljno svetlu osnovu, sa dovoljno tamnom bojom neosvetljenih delova.

U Kalleovim patentnim spisama je za gore pomenutu svrhu, upotreba naročite grupe diaco-jedinjenja, diaco-anhidrida, koji se mogu nazvati i chinodiacidi. U koliko se oni nanašaju zajedno sa aco-komponentom, računaju se ovamo u širem smislu i diaco-anhidridi. Pokazalo se, da su ovi spojevi za pomenutu svrhu naročito podesni, radi njihove velike stalnosti a istovremeno radi velike svetlosne oseljivosti, dok se međutim kao što je pomenuto, dosta jasno izbledela osnova dobiva samo onda, ako se ne upotrebljuju jako tamni, prednosno smeđi tonovi boja.

U engleskom patentnom spisu 254814 zaštićuje Kalle uopšte upotrebu ovakovih svetlosno oseljivih, stalnih diaco-jedinjenja, koja se ne spajaju sama od sebe u kiselom ili neutralnom medijumu, a koja nisu nikakvi diaco-anhidridi, a da ova jedinjenja nisu navedena u kakvoj naročitoj grupi. Diaco-jedinjenja, koja su pomenuta u ovom patentnom spisu iznosi vlasnica patenta u drugim zemljama kao diaco-anhidride u širem smislu, a patentni spis ne sadrži nikakav oslonac za zaštitu, koja bi bila šira od one u odgovarajućim patentima, drugih zemalja.

Našlo se je, da su i aromatična diaco-jedinjenja, koja u para-položaju prema diacogrubi sadrže kao supstituantu terciarno spojene atome azota i koji sami po sebi nisu sposobni za obrazovanje diaco-anhidrida (odn. chinodiacida), ni u širem smislu, a koji osim toga ne sadrže nikakav supstituent, koji bi mogao sa diaco grupom proizrokovati obrazovanje anhidrida, kao, hidroksil-, carboksil-, primarne i sekundarne amido i sulfokisele grupe, isto jako svetlosno oseljivi i stalni, dok oni, pre omogućuju dobivanje vrlo tamnih tonova boja, izblede praktično na potpuno bezbojnu supstancu.

Ovo potpuno bleđenje sadrži ipso fakto u sebi, da se odnoseća diaco-jedinjenja u medijumu, u kojem se nalaze, ne spajaju brzo, jer bi inače obrazovali aco boju za

vreme bleđena sa phenolom, koji se iz njih razvija i koji je u pravilu vrlo sposobna aco-komponenta za spajanje, prije nego što se rastvori cela umnožina aco-jedinjenja. Iza toga ne bi bilo moguće dobiti belu osnovu.

Radi toga je uvek moguće kod potpuno izbledelih diaco tela upotreba acobojne komponente zajedno sa diaco telom, u svetlo oseljivom sloju. Teškoća je ali u većini pa i kod gore navedenih diaco-jedinjenja, koji u para položaju ka diaco-grupi poseduju terciarno vezani atom azota, da veza ne ostaje tajna, ako se u svetlo oseljivi sloj dovede jedna aco-komponenta, pa ni u običajnom kiselom medijumu i da se sloj već u srazmerno kratko vreme (par dana odn. sati) oboji i postaje neutrebljiv.

Ova diaconiumova jedinjenja pripadaju radi toga ka diaco telima, o kojima engleski patentni spis 354818 kaže, da su nespособna, za zajedničku upotrebu sa acobojnim komponentama na papiru, jer se radi sprečavanja spajanja mora pridodati tolika količina kiseline, da se time znatno utiče na trajnost papirnih vlakana.

I ako dakle ova diaconiumova jedinjenja, koja u para položaju prema diaco-grupi sadrže terciarni atom azota pokazuju vrlo dobre osobine kad se istom kod razvijanja pridodaje aco-komponenta, to su ona manje sposobna, da se bez daljnega upotrebljuju u svetlo oseljivom sloju zajedno sa diaco-jedinjenjima, jer se onda mogu upotrebiti slojevi, koji su proizvedeni pre srazmerno kratkog vremena.

Pokušalo se je, da se sposobnost spajanja ovih diaconiumovih jedinjenja snizi time, što su se u jezgro benzola, koje diaco grupu sadrži, uvodili još drugi supstituenti, kao halogeni, alkili, oksalkili, aralkili itd. Uvođenjem ovakvih supstituenata može se zaista uticati na stanovite osobine kao dubine tona boje, brzina razvijanja slike i t. sl. a može se sposobnost spajanja sniziti, a da se ne postigne praktično dovoljan otpor protiv spajanja.

Diaconiumova jedinjenja, koja u para položaju prema diaco grupi sadrže terciarno važan atom azota, imaju još i taj nedostatak da bela osnova zajedno sa alkijama za vreme ležanja požuti.

Gore navedeni nedostaci vezani su manje više za svaki postupak, kod kojega se diaco tela sa acobojnim komponentama u svetlo oseljivom sloju upotrebljuju za proizvodjenje pozitivnih svetlosnih pauza. Kao što je pomenuto, postizava se samo izborom naročite klase diaco-jedinjenja, uklaanje jednoga nedostataka i to za praksu u dovoljnoj meri, pri čemu se moralo napustiti dobijanje potpuno bele osnove i slika

sa tamnim tonom boja. Ipak podleže i kod ovog postupka osnova slika žutenju za vreme stajanja. Žutenje nastaje naročito kod takvih postupaka pri čemu sastavni delovi koji se od početka nalaze u sloju, ili koji se pri fotohemskoj reakciji stvaraju ili koji se za vreme razvijanja dodaju, zaostaju u gotovoj slici, koji se dakle ne mogu potpuno odstraniti temeljnim ispiranjem. Pošto se dakle kod poznatih diacotipija (a to je baš jedno od njegovih specifičnih preimustava pred drugim fotografskim postupcima za reproduciranje) ne moraju pri istovremenom razvijanju i fiksiranju slike odvažati nikakve materije, već samo nešto dodavati bilo to sam alkaltj, ili alkalij sa aco-komponentom, može se baš radi toga naknadno obrađivanje ograničiti na takav dodatak, kod kojega nije potrebno ispiranje.

Našlo se konačno, da se žutenje bele osnove kod svih jedinjenja tipa diaco, da de trajno sprečiti ako se svetlo oseljivom sloju dodaje iz početka ili za vreme razvijanja jedno reduktivno sredstvo. Kao takova reduktivna sredstva upotrebljuju se prvenstveno organska jedinjenja kao aldehidi, aliphatična amido jedinjenja polioksi jedinjenja sa vrlo neznatnim količinama materija, koje katalitički usporavaju oksidaciju, kao hydrochinon, resorcin, phyrogallol, oxy hydrochinon, brenzkatechin, adrenalin, phenol, α -naphthol, 1.4 dioxy-naphthalin, orcin, halogenizani pyrokatechin itd. koje su od Moureaux-a nazvane „anti-oxigenes“ (Chemisch Zentralblatt 1922, I, 13 i 7 G. R 174, 258—264 ff.“).

Predležeci pronalazak omogućava radi toga iskorišćenje potpunoga preimustva bez škodljivih posledica, koja su dana pozitivnom diacotipijom, da se može razvijati bez ispiranja dodavanjem čistih kemikalija ili zagrevanjem pomoću sasma jedinstavnih sredstava, kao kod razvijanja. Ako se ove materije pridodaju već iz početka svetlo oseljivom sloju dobija se još i to preimustvo da se izbegava lakom žutenju, koji inače nastaje i u neosvetljenom sloju za vreme ležanja,

Sa ovim predostrožnostima uspeo je n. pr. željeni i lepi tamni obojeni ton na beloj osnovi, koji se dobija sa gore navednim diaconiumovim jedinjenjima, koja u para položaju k diaco grupi sadrže terciarni atom azota, trajno zadržati i time znatno povećati praktičnu upotrebljivost ovih diaco-jedinjenja za diacotipije, mogli su se ali upotrebiti srazmerno sveže proizvedeni slojevi, ako se je hteo primeniti postupak kod kojega se je razvijalo samo sa alkalijem, jer su za to potrebni slojevi, koji sadrže aco-boje, bili previše nastalni za vezivanje.

Uspeo je ali, da se i ovom nedostatku

pomogne i to sasvim novim načinom a time je omogućeno da se u trajnom svetlo oseljivom sloju upotrebljuju i takova diaco tela, koja ne pokazuju samo po sebi veliku otpornost protiv spajanja u praktično upotrebljivim smešama sa aco-bojnim komponentama i kiselinama, koje su za papir neškodljive, a koji se slojevi razvijaju samo sa alkalijem, n. pr. alkalije u gasovitom stanju. Time je izbor diaco jedinjenja manje ograničen i mogu se prednosno upotrebljavati takova diaco jedinjenja, kao gore navedene diaconiumove soli, koje u para položaju prema diaco grupi sadrže kao substituent terciarni atom azota, a koje sa zato sposobnim acobojnim komponentama obrazuju tražene tamne tonove boja, kod potpuno bele osnove.

Prema pronalasku upotrebljava se u tome cilju u svetlo oseljivom sloju namesto jedne acobojne komponente, jedno jedinjenje, koje nije sposobno za spajanje, ali koje pri razvijanju slike s jednim alkalijem prelazi u jednu acobojnu komponentu. Ovakva jedinjenja mogu se dobiti n. pr. dejstvom jedne materije, koja poništava funkciju phenola, na jednu acobojnu komponentu. Kao primer ovakve materije navodi se hidrooksilamin. Ovaj reagens može se pridodati ili smeši diaco jedinjenja i acokomponente, čime se obrazuje svetlo oseljivi sloj, ili se prije toga pusti da reaguje sa jednom acobojnom komponentom, ostvarujući jedno za spajanje nesposobno jedinjenje, koje ali pod povoljnim uvetima, koji se pojavljuju kod razvijanja slika, sa alkalijem, obrazuje opet komponentu. Tako se može obrazovati dejstvom hidrokso-silamina a na phloroglucin poznati triketohexametilentrioksim $\text{CH}_2 - \text{CNOH} - \text{CH}_2 - \text{CNOH} - \text{CH}_2 - \text{CNOH}$ (adolf Bayer, B. B. 19.159). Pri rastvaranju ovog jedinjenja postaje uz hidroxylamin triketon: $\text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO}$ koji je tautomeran sa phloroglucinom.

U svetlo oseljivom sloju, u kojem je prisutan triketohexametilentrioksim, nastaju pri razvijanju sledeće reakcije: triketohexametilentrioksin + $3 \text{H}_2 \text{O} \rightleftharpoons$ triketohexametillen + $3 \text{NH}_3 \text{NH}$ triketohexametillen \rightleftharpoons phloroglucin.

Ravnateža je u prvoj reakciji, pod uvetima da je papir sačuvan, praktično pomeran potpuno na levu stranu.

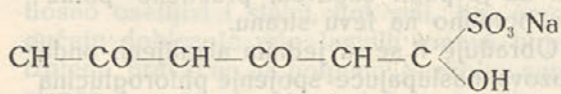
Obrađuje li se sa jednim alkalijem, onda izazove nastupajuće spojenje phloroglucina sa diaco jedinjenjem pomeranje ravnateže druge reakcije a time i prve na desno, koja naskoro dovede do potpune potrošnje trioksima, obrazovanjem aco-boje. Za protivetvanje ove ravnateže napominje se da

se mogu smeše aktivno spajajućih diaco jedinjenja sa phloroglucinom samo nekoliko dana sačuvati, dok se potpuno jednake smeše u kojima se zamenjuje phloroglucin ekvivalentnom količinom triketohexametilentrioksima, mogu držati pod jednakim uvetima mesecima, dok se ali obe smeše kod primeričnog obrađivanja spajaju sa gasovitim amonijakom, a samo spajanje, u poslednjem slučaju napreduje nešto sporije. Pored triketohexametilentrioksima mogu se verovatno iz razređenog phlorogluciona i hidrosilamina obrazovati također druga jedinjenja, sposobna za spajanja (n. pr. jedinjenje saslava $C_6H_3(NHON)_3$, odnosno međuprodukti kod prelaza iz oksim jedinjenja u phloroglucin, sposoban za spajanje. Napominje se, da pri upotrebi sviju ovih jedinjenja kod razvijanja mora biti prisutno i nešto vode, da se provede rastvaranje. U praksi se nalazi dovoljna količina vode u papiru i amonijakovim parama. Ako je to nužno mogu se amonijakove pare namerno ovlažiti. Kod dovoljnog prelička hidrosilamina, koji se može n. pr. pridodati kao solnokiseli hidrosilamin, obrazuje se ne samo phloroglucin već i spajajuće acokomponente uopšte (phenol) jedinjenja po svojoj prilici oksim karaktera koja su izvedena od ketooblika odgovarajućih phenola, koji sami po sebi nisu sposobni za spajanje, ali koji mogu preći dejstvom alkalija u prisustvu jednog diacojedinjenja, u jedinjenja sposobna za spajanje.

Da se olakša obrazovanje hidrosilaminovih jedinjenja, koja nisu sposobna za spajanje, i da se proludejstvuje rastvaranju ovih jedinjenja za vreme sačuvanja, u komponentu sposobnu za spajanje i u hidrosilamin, prednosno je, da se upotrebljava preliček na hidrosilaminu i da se papir čuva od vlage, pošto obrazovanje hidrosilaminovih jedinjenja polagano napreduje, to prisustvo prelička hidrosilamina, nema nikakvog štetnog dejstva na brzinu razvijanja s alkalijem.

Kao daljni primeri jedinjenja, koja ne predstavljaju acobojne komponente, koja ali mogu preći u ove potpunim dejstvom jedne baze na diaco jedinjenja, treba pomenuti:

Bisulfitova jedinjenja, koja su potpuno analogna triketohexametilenoksimimo kao.



(Fuchs, B. B. 54, 245 ff)

Triacetotriketohexmetilen i
Tribenzoyl-triacetotriketohexmetilen
(Heller, B. Br. 42,2726).

Kao i bisulfit jedinjenja, cyanhidrini, hidrazoni, phenilhidrazoni, semikarbazoni i više drugih od ketotautomernih jedno ili više valentnih phenola.

Kao daljna svrshodna jedinjenja imaju se smatrati jedinjenja (oksima, bisulfit-jedinjenja itd.) sa alicikličnim karakterom, koja mogu preći u

1 — amido — 3.5. — rezorcin

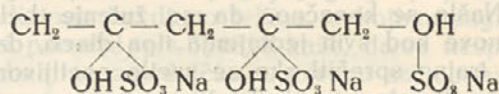
1 — acetilamido — 3.5. — rezorcin

1 — markapto — 3.5. — rezorcin

orcin i slično.

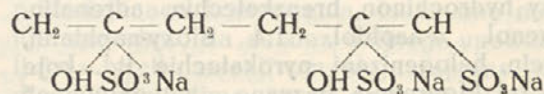
Sva ova jedinjenja daju phloroglucin ili druga jedinjenja sa trisubstituranim jezgrom benzola.

Dalje se dobija n. pr. rezorcin iz bisulfit jedinjenja od 3.5 diketohexametilen 1-sulfokiselina, jedno jedinjenje sledećeg sastava.

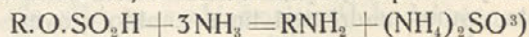


Ovo jedinjenje je u kiselom medumu vrlo stalno i u alkaličnom medumu prelazi u jako spajajuće jedinjenje.

Jedno jedinjenje, koje prouzrokuje obrazovanje hidrochinona je sledeća od Fuchsa u BB 52,2281 opisana 1.4-dioksihexametilen-1.2.4. trisulfokseilina.



Fuchs B Ber. 52 str. 2286, navodi, da se analogi tautomari imaju očekivati od pirokatechina. 1,4,6,8, tetrosinaphtalin može davati kondenzacione produkte sa bisulfitom, hidrosilaminom itd. koji se na taj način fiksiraju u keto-obliku, kao i jedinjenja koje je izveo Carvachol, kao carnonoksim i drugi kondenzacioni produkti. Sva ova jedinjenja mogu se ovde upotrebiti. Većina ovih jedinjenja imaju ovde aliciklični karakter i prelaze istom kod spajanja u prebenzolderivate. Moguće je ali početi i sa nespajajućim jedinjenjima se benzolstruktrom, koja naročito dejstvom amonijaka mogu preći u komponente sposobne za spajanje, kao sumporokisele phenole, naftole itd. koji obrazuju sa amonijakom određene amine (Bucherer Journal für praktische Chemie 69,65 navodi za ovu opštu shemu:



Isto nije isključena jedna čisto aromatična konstrukcija iz jedinjenja hidrosilamina sa mnogo phenola pri čemu se doduše poništava u ovim jedinjenjima funkcija phenola.

Daljni aromatični derivati, koji nisu acobojne komponente, ali koji u ove mogu preći, jesu takova diaco tela, koja su u

kiselom mediumu dovoljno stalna, koja ali u alkaličnom mediumu gube azot i bez dejstvovanja svetla prelaza u phenole. Ovakova diaco jedinjenja, moraju na svetlosti belo izbledeti, da se mogu upotrebiti za željenu svrhu. Oni mogu obrazovati sami za sebe svetlo osetljivi sloj ili pomešani sa diaco jedinjenjima, koja se u alkaličnom mediumu ne rasvaranju usled gutitka azota, pri tome ali ipak izblede.

Pokazalo se, da se u svetlo osetljivom sloju upotrebe hidroksilamini i slična sredstva, koja sprečavaju sposobnost spajanja, ne koči samo sposobnost spajanja, već se dobiva lepša i belja osnova, od osnove, koja bi se dobila bez ovih pridodataka.

U svakom slučaju izvršuje se prevod ne-spajajućih jedinjenja u acobojne komponente u jednom toku rada zajedno sa razvijanjem slike. Prednosno upotrebljava se alkalij u gasnom stanju. Naravno da se može razvijati u jednoj alkaličnoj kupki.

Našlo se je, da se razvijanje može provesti i sa jednim alkaliskim jedinjenjem u praškovitom stanju, koji se nasipa preko slike, koja se ima razvijati. Pri tome se mora paziti na to, da ima dovoljno vlage, jer razvijanje u suhom stanju, vrlo polagano napreduje.

Prednosno se kao alkalisko jedinjenje upotrebljuje natriev stanat.

Pod stanovitim uvetima, može se za razvijanje potrebni medium proizvesti i na drugi način. Našlo se je naime, da se slika može razvijati bez pridodavanja jednoga alkalija, ako se upotrebi jedinjenje, dobiveno iz smeše jednog diaco jedinjenja sa jednom aco komponentom uz dejstvovanje jedne materije koja poništava funkciju fenola, kao hidroksilamin. Pri tom mora svetlo osetljivi sloj sadržavati sol jedne jake baze sa jednom slabom isparujućom kiselinom ili jednu kiselinu, koja se pri zagrevanju rastvara. U ovom slučaju moguće je brzo razvijanje samim zagrevanjem. Zagrevanjem se naime jedinjenja hidroksilamina rastvaraju a time se opet stvara aco komponenta, sposobna za spajanje. Pri tome se oslobađa i sa jakom brzinom vezana slaba ili rastvorljiva kiselina usled zagrevanja i ulicajem zaostataka kiselina u diaconiumovom jedinjenju. Medium biva zato neutralan ili slabo alkaličan, što pri povišenoj temperaturi izaziva brzo spajanje.

Kod ovoga postupka, kod kojega se radi prisustva soli za rasvaranje, stavljaju veliki zahtevi na otpornost proti spajanja, za vreme sačuvanja, prednosno je, da se upotrebe lakove diacaniumove soli, koje u parapoložaju prema diacograpi sadrže terciarno vezani atom azota i koje se u jezgru, koje

sadrže diaconiumova grupa, jedanput ili više puta supstituirane.

Da se spreči tako zvano kvarenje obrazovanih aco boja, poželjeno je uopšte, da se pridodaju dopunske soli, kao barijumchlorid. Ako se razvijanje provede u jednoj kupki, koja n. pr. sadrži acobojne komponente, može se ova so pridodati ovoj kupki. U većini drugih slučajeva je ali bolje, da se so zajedno sa diaco jedinjenjem unosi u svetlo osetljivi sloj.

Primeri.

I. Načini se rastopina od tri težinska dela 2 hlor-1-dimethylaminobenzol-4-diazoni-umhlorida diacotiranjem 2 hlor-p-amidodimethylanilin sa azotnom kiselinom u 100 delova vode. Ovoj rastopini pridodaje se 20 težinskih delova barijumhlorida.

Rastopina se nanaša na papir i suši. Iza osvetljenja kroz jedan prozračni original razvija se u slabo alkaličnoj rastopini od oksinaftokiselog anilida, kojoj se pridodaje 0,4% formaldehida.

Dobiva se pozitivna tamno braun ljubičasta slika na beloj osnovi, koja pri ležanju ne žuti. Prednosno ispira se naknadno u jednoj rastopini od 0,4% formaldehida.

Ako se na to mesto gore navedenog diaco-jedinjenja upotrebi 2 hlor-1-dimethylamino-3-methylbenzol-4-diaconiumhlorid dobija se ljubičasto crna slika.

II. Načini se rastopina od 30 težinskih delova 1-dimethylaminobenzoldiaconiumhlorostannat, 5 težinskih delova phloroglucina i 15 težinskih delova semikarbazidhlorida.

Rastopina se nanaša na jednu podlogu kao u I primeru. Razvijanje slika provada se u jednoj rastopini od 0,2% natriumhidroksida i 0,4% formaldehida. Dobija se pozitivna crna slika, koja pri čuvanju ne žuti.

III. Načini se rastopina od 0,2 dela phloroglucina u 100 delova vode i dodaje se iza toga još toliko hidroksilamuhlorida, dok se reakcija na phloroglucin ne izgubi kao što je opisano u B. Ber 8, strana 967 i B. Ber. 9a strana 216. Ova reakcija izvodi se najbolje kao što je navedeno:

0,2 gr. anilinhlorida i 0,1 gr. NaNO_2 rastope se zajedno u 100 cm^3 vode. Iza dužeg vremena obrazuje se mrki talog. Ovaj se filtrira, a čisti filtrat predstavlja reagens. Od ovoga pridodaju se 2 kapi na jedan cm^3 rastopine phloroglucina, koji je prije toga bila razređena na 10 cm^3 . U prisustvu phloroglucina javlja se za vreme od 100 sec. jasno žuto bojenje.

Na to se ovoj rastopini dalje pridodaju: 1,5 delova dimethylaminobenzol 1-4-diaconiumhlorostanata,

2,0 dela oxalne kiseline,

2,0 dela amoniumlaktata,

5.0 delova glukose.

0.02 delova pirogalola.

Rastopina se nanaša na hartiju i suši.

Iza osvetljenja ispod jednog crteža na transportnom papiru razvija se u jednom prostoru, koji sadrži amonijakove pare jedno 15—30 min. Tako se dobija lepa crna slika na potpuno beloj osnovi, koja pod običnim uslovima ne žuti. Dodaje li se još rastopini 1% urotropina dobija se jako tamnobraun slika, koja isto ni na jakoj svetlosti ne žuti.

IV. Načini se rastopina od 50 težinskih delova 1, dimethylamino 3,5 xyloldiaconium-hlorostanata 5 težinskih delova phloroglucina, 30 težinskih delova oxalne kiseline 20 težinskih delova amonijumlaktata, 20 težinskih delova urotropina, 20 težinskih delova glicerose, 0.2 težinskih delova pirogalola u 1000 delova vode. Rastopina se nanaša na papir i suši. Papir se drži samo relativno kratko vreme. Iza osvetljenja ispod jednoga nacрта na transparentnom papiru razvija se u jednom prostoru koji sadrži amonijakove pare 15—30 min. Dobija se skoro crna slika na beloj osnovi, koja ne žuti.

V. Načini se rastopina od 1.5 težinskih delova 1-dimetilaminobenzola-4-diaconium-hlorostanata, 0.8 delova triketohexametilentriksim, 0.3 dela hidrosilaminhlorida, 0.2 dela oksalina, 2 dela amonijumlaktata, 2 dela glicerose, 0.02 dela pirogalola u 100 delova vode.

Rastopina se nanosi na papir i suši. Iza osvetljenja kroz jedan crtež na transparentnom papiru razvija se za vreme od 15—30 min. u jednom prostoru, koji sadrži amonijakove pare. Dobija se crno-mrka slika na beloj osnovi. Osnova ostaje pri čuvanju bela.

VI. Postupa se kako je navedeno u III primeru.

Dobivena slika se ali ne razvija sa parama amonijaka, već sa natriumstanatom u praškovitom stanju. I u ovom slučaju nastaje crna slika, na beloj osnovi, koja ne žuti.

VII. Postupa se najprije kako je to navedeno u primeru III., pridodaje se ali nešto više solno kiselog hidrosilamina a dva dela oksalne kiseline nadomešta se sa 3 dela natriumovog acetata ili 5 delova kalijumsukcinata ili 5 delova kalijumalunata. Razvijanje se mora naročito oprezno provoditi kod niske temperature. Iza osvetljenja razvija se slika zagrevanjem na pr. pomoću vrućeg glačala (pegle).

Patentni zahtevi:

1. Postupak za proizvodnju jedinjenja diaco, kod kojega se svetlooseljivi sloj,

koji sadrži bezbojno bledeća diaco jedinjenja, koja na svetlosti izblede od bezbojnosti, osvetljuje kroz providni original i iza toga se razvija, naznačen time, što se kod proizvodnje jedinjenja tipa diaco, preduzimaju takve predostrožnosti, da su u gotovoj slici prisutna redukciona sredstva, kao n. pr. aldehidi, aliphatična amido jedinjenja, polioksijedinjenja.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se pri proizvodnji upotrebljavaju redukciona sredstva zajedno s vrlo neznatnim količinama materija, koje katalitički usporavaju oksidaciju kao hydrochinon, resorcin, pyrogallol, oxyhydrochinon, brenzkatechin, adrenalin, phenol, x-naphtol, 1,4-dioxinaphtalin, orcin, halogenirani pyrokatechin itd.

3. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se redukciona sredstva pridodaju svetlo oseljivom sloju još u početku.

4. Postupak za proizvodnju jedinjenja tipa diaco, kod kojega se svetlooseljivi sloj koji sadrži na svetlu bezbojno bledeća diacojedinjenja, osvetljuje kroz providni original i iza toga razvija, naznačena time, da svetlooseljivi sloj sadržava redukciona sredstva i jedno za spajanje nesposobno jedinjenje, koje kod razvijanja slike sa alkalijem prelazi u acobojnu komponentu.

5. Postupak prema zahtevu 4, naznačen time, da se za spajanje nesposobno jedinjenje obrazuje iz acobojne komponente dejstvom materije, koja poništava funkciju phenola, kao hidrosilamin.

6. Postupak prema zahtevu 4, naznačen time, da se upotrebljava kao jedinjenje, koje kod razvijanja prelazi u acobojnu komponentu, ogranak viševalentnog phenola, naročito phloroglucina.

7. Postupak prema zahtevu 4 i 5, naznačen time, da se svetlo oseljivom sloju pridodava prelićak materije, koja poništava funkciju phenola čije prisustvo ima tu posledicu, da jedinjenja, koja treba da postanu sposobna za spajanje moraju preći u acobojne komponente prije razvijanja slike, ostaju u stanju nesposobnom za spajanje.

8. Postupak za proizvodnju jedinjenja tipa diaco, kod kojega se svetlooseljivi sloj koji sadrži na svetlu bezbojno bledeća diacojedinjenja, osvetljuje kroz providan original i iz toga razvija, naznačen time, da se u svetlo oseljivi sloj uvađaju redukciona sredstva phloroglucin i hidrosilaminova sol.

9. Postupak za proizvodnje jedinjenja tipa diaco kod kojega se svetlo oseljivi sloj koji sadrži na svetlu bezbojno bledeća diacojedinjenja, osvetljuje kroz providni original i iza toga razvija, naznačen time, da su u gotovoj slici prisutna redukciona sred-

stiva i da upotrebljeno diaco jedinjenje nije samo po sebi dovoljno otporno proti spajanja, da bi obrazovalo sa jednom acobojnom komponentom jedan stalan sloj, ako nisu pridodane druge materije osim jedne količine kiseline neškodljive za papirna vlakna.

10. Postupak prema zahtevu 9, naznačen time, da svetlo osetljivi sloj sadrži i jedno za spajanje nesposobno jedinjenje, koje pri razvijanju slike sa alkalijem prelazi u jednu acobojnu komponentu.

11. Postupak prema zahtevu 1—10, naznačen time, da se kao diaco jedinjenja upotrebljavaju aromatične diaconiumove soli, koje u para položaju prema diaco grupi sadrže kao supstituent terciarno vezani atom azota.

12. Postupak prema zahtevu 11, naznačen time, da se upotrebljavaju takove diaconiumove soli, koje su u jezgru, koje sadrži diaconiumove grupe jedanput ili više puta supstituirane.

13. Postupak za proizvodanje jedinjenja tipa diaco, kod kojega se svetloosetljivi sloj, koji sadrži na svetlu bezbojno bledeća diaco jedinjenja, osvetljuje kroz providni original i iza toga razvija, naznačen time, da svetloosetljivi sloj sadrži redukciona sredstva, aromatično diaconiumove soli, koje u para položaju prema diaco grupi sadrže jedan terciarno vezani atom azota i da su osim toga jedanput ili više puta supstituirane u jezgru, koje sadrži diaconiumova grupa i da sadrži jednu acobojnu komponentu, pri čemu se sloj koji je raltivno kratko vreme stalan, u dovoljno svežem stanju osvetljuje i iza toga razvija sa alkalijem.

14. Postupak za proizvodanje jedinjenja diaco tipa, kod kojega se svetlo osetljivi sloj, koji sadrži na svetlu bezbojno bledeća diaco jedinjenja osvetljuje kroz providni original i iza toga razvija, naznačen time, da su u svetlo osetljivom sloju prisutna redukciona sredstva i jedno za spajanje nesposobno jedinjenje, koje pri razvijanju slike sa alkalijem prelazi u jednu acobojnu komponentu i da se prevod ovog jedinjenja u acobojnu komponentu i njegovog

spajanje sa diaco jedinjenjem vrši u jednom jedinom toku rada.

15. Postupak prema zahtevu 4—14, naznačen time, da se razvijanje slike vrši u jednom toku rada pomoću alkalija u gasovitom stanju.

16. Postupak prema zahtevu 4—14, naznačen time, da se razvijanje slike vrši pomoću praškovitog alkalijevog jedinjenja, prednosno sa natriuslanalom.

17. Postupak prema zahtevu 1—16, naznačen time, da se prije ili iza razvijanja dovodi na razvijenu sliku jedno reducirajuće telo.

18. Postupak za proizvodanje jedinjenja tipa diaco, kod kojega se svetloosetljivi sloj, koji sadrži na svetlu bezbojno bledeća diaco jedinjenja osvetljuje kroz providni original i iza toga razvija, naznačen time, da su u svetlo osetljivom sloju sadržana redukciona sredstva, jedno za spajanje nesposobno jedinjenje obrazovano iz jedne acobojne komponente i jedne materije, koja poništava funkciju phenola, kao hidrosilamin, sol jedne jake baze, koja sadrži kiselinu, koja se pri zagrevanju sloja gubi.

19. Postupak prema zahtevu 18, naznačen time, da se u svetlo osetljivom sloju upotrebljavaju kao diaco jedinjenje aromatične diaconiumove soli, koje u para položaju prema diaco grupi sadrže kao supstituent terciarno vezani atom azota i koje su jedanput ili više puta supstituirane u jezgru koje sadrži diaconiumove grupe.

20. Postupak prema zahtevu 18—19, naznačen time, da se razvijanje slike provodi samo zagrevanjem.

21. Svetloosetljivi sloj, naznačen time, da sadrži na svetlu bezbojno bledeća diaco jedinjenja i redukciona sredstva kao n. pr. aldehide, alifatična amido jedinjenja, polioksi jedinjenja.

22. Svetloosetljivi sloj prema zahtevu 21, naznačen time, da sloj osim toga sadrži vrlo nezatnu količinu materija, koje katalitički usporavaju oksidaciju hydrochinouresorcin, pyrogallol, oxyhydrochinon, breznkatechin, adrenalin, phenol, α -Naphtol, 1. 4-Dioxynaphtalin, orcin, halogenirani pyrokatechin i t. d.

