

Félnedves fénymásolópapírok tovább-  
fejlesztése

Doktori disszertáció

Készítette: Daku Lajos

Készült: a PV Szolnoki Papírgyárban  
1986.

B 2643

### Köszönetnyilvánítás

Ezúton mondok köszönetet a Szolnoki Papírgyár vezetőségének, hogy lehetővé tette számomra a dolgozat elkészítését, a kísérletek elvégzését valamint Dr Fejes Pál tanszékvezető egyetemi tanárnak, aki útmutatásaival, tanácsaival jelentősen hozzájárult ahhoz, hogy a munkámat sikerrel fejezzem be.

## T a r t a l o m j e g y z é k

Oldal:

Bevezetés .....	1
1. Elméleti rész.....	2
1.1. Történeti áttekintés.....	2
1.2. Fénymásoló papírok működése.....	4
1.3. A fénymásoló papírok felosztása.....	6
1.4. A fénymásoló papírok jellemzői.....	9
1.4.1. A fényérzékenység.....	10
1.4.2. A megfelelő kapcsolási sebesség.....	12
1.4.3. A kontrasztosság .....	16
1.4.4. A fénymásoló papírok tárolhatósága .....	19
1.4.5. Archiválhatóság.....	22
1.5. A hordozó anyagokkal szemben támasztott követelmények .....	23
1.6. Az érzékenyítő oldatok előállítása, a papír bevonása .....	25
1.7. A félnedves fénymásoló papír gyártásához kapcsolódó problémák a Szolnoki Papírgyárban, a fejlesztés célja .....	27
2. Kísérleti rész .....	34
2.1. A kísérleti eredmények kiértékelésének matematikai módszerei .....	34

	<u>Oldal:</u>
2.2. Analitikai módszer kidolgozása .....	35
2.2.1. Vékonyréteg-kromatográfiás vizsgálatok...	37
2.2.2. Spektrofotometriás vizsgálatok .....	38
2.3. Alapozó oldat összetételének a kidolgozása semleges enyvezésű, kalcium-karbonáttal töltött fénymásoló alappapirhoz...	45
2.4. Új érzékenyítő és előhívó oldat összetételek kidolgozása a félnedves fénymásoló papirhoz .....	56
2.4.1. A diazo 1 jelű vegyszeren alapuló érzékenyítő oldat összetétele .....	63
2.4.2. A diazo 2 jelű vegyszeren alapuló érzékenyítő oldat összetétele .....	66
2.4.3. A diazo 3 jelű vegyszeren alapuló érzékenyítő oldat összetétele .....	67
2.5. Félnedves transzparens fénymásoló papir érzékenyítő és előhívó oldat összetételének kidolgozása .....	72
3. Összefoglalás .....	77
Irodalom .....	80

## Bevezetés

Az ezüsthalogenid-mentes sokszorosítási eljárások az ezüst világpiaci árának növekedése következtében egyre nagyobb jelentőségűek lesznek.

Különösen gyorsan terjednek az elektrosztatikus feltöltődésen alapuló másolási eljárások /xerox másolás, de gyakran ezeket is fénymásolásnak nevezik/.

Ezt egyszerűségüknek, gyorsaságuknak és olcsóságuknak köszönhetik. Egyetlen hátrányuk, hogy a jelenlegi fejlettségi szinten A3-as méret /29,7x42,0 mm/ fölötti másolat nem készíthető ezzel a módszerrel. Ezért ez a másolási mód az irodai sokszorosítás területén örvendő nagy népszerűségnek.

A műszaki rajz ill. tervezés területén töretlen a népszerűsége a diazónium vegyületeken alapuló fénymásolásnak.

A diazónium sókon alapuló sokszorosító papír /továbbiakban fénymásolópapír, maga a másolatkészítés pedig fénymásolás/ tömegszerűen az egyik legrégebben alkalmazott ezüstmentes másolópapír.

Az elektrosztatikus másolási eljárások terjedése ellenére a klasszikus területen /műszaki rajz, mikrofilm/

nincs konkurenciájuk, sőt a felhasználási területük még bővült az offszet nyomóformák /lemezek/ elterjedésével.

## 1. Elméleti rész

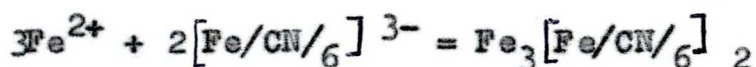
### 1.1. Történeti áttekintés

A fénymásolás kezdetét a XIX. század közepén kialakult kékmásolatok jelentették /cianotipia vagy vas-só eljárás/.

Ennél a módszernél a papírt háromértékű vasvegyülettel /pl. vas-ammónium-citrát vagy vas-ammónium-oxalát/, citrom-savval és káliumferri-cianid odatával vonták be. Fény hatására a ferri ion redukálódik:



A papírt vízbe áztatva a megvilágított helyeken kék színű vegyület /berlini-kék/ keletkezik:



A vonalakkal fedett, fénytől védett helyeken a színreakció nem játszódik le. Így negatív másolatot, kék alapon fehér vonalakat kapunk. Kálium-

[ferro-cianid] alkalmazásával pozitív másolat is készíthető.

A fenti eljárást Európában a diazónium vegyületek megjelenése ill. az ezekre épülő fénymásolás teljesen kiszorította.

A diazónium vegyületeket P. Griess fedezte fel 1858-ban [1] .

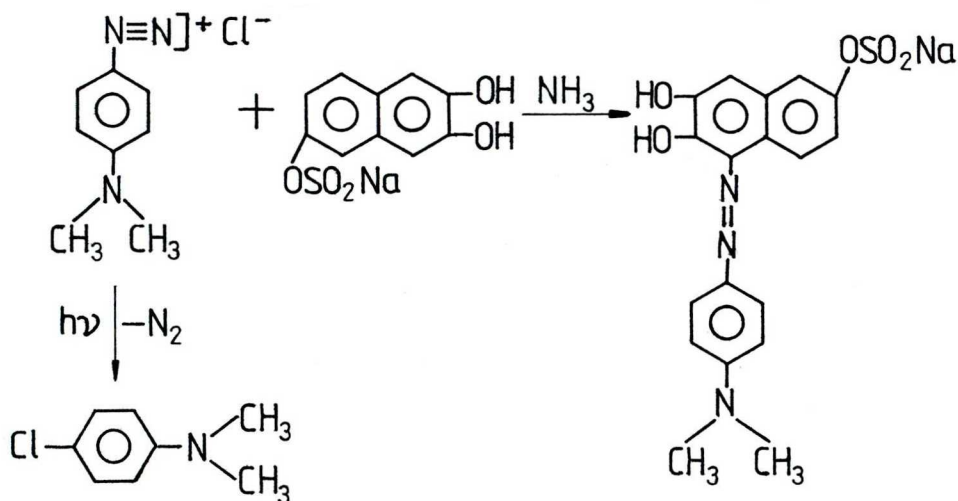
Hiába fedezte fel azonban a szinezékképző azokapcsolási reakciót is /1864/, mégis 20 évnek kellett eltelnie ahhoz, hogy felismerjék a diazónium vegyületek fényérzékenységét /West, 1884 [2-3]/. Feer 1889-ben kapta meg az első szabadalmat [4] egy diazónium-só alapú rajzmásolási eljárásra.

A szabadalmat - melyet a gyakorlatban addig nem használtak - 1917-ben a KALLE cég megvásárolta és kidolgozta a fénymásolópapír ipari gyártástechnológiáját [5] . Ez jelentette az eljárás térhódításának a kezdetét.



## 1.2. A fénymásolópapírok működése

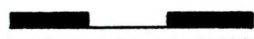
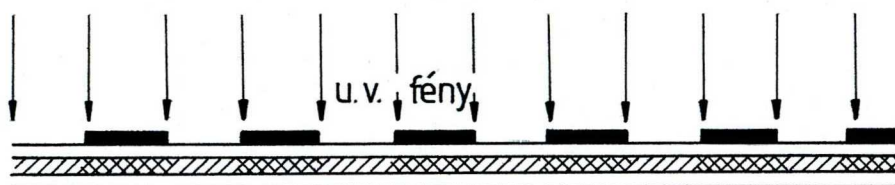
A fénymásolási eljárásban az aromás diazónium vegyületek fényérzékenységet és színezékképző reakcióját használjuk ki:



A sokszorosítás során a fénymásoló papírra helyezünk az átlátszó hordozóra készült rajzot, ábrát stb. Meghatározott ideig ultraibolya fényvel világítjuk meg. Ekkor a fedetlen helyeken a diazónium vegyület a fény hatására elbomlik, míg a vonalakkal fedett területen nem játszódik



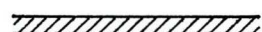
le a fotókémiai reakció /1. ábra/.



transzparens lap  
vonalakkal



változatlan bevonat



szintelen bomlástermék

1. ábra: A fénymásolópapír működésének a sémája

Az így kialakult kép rögzíthető: száraz előhívás esetén nedves ammónia gőzben, félnedves előhívású papiroknál pedig speciális előhívó oldattal nedvesítve szinezékképző reakció játszódik le. Így az eredeti ábra, rajz pozitív másolatát kapjuk.

Az eljárás folyamán a papír fényérzékenységét alapvetően a diazónium vegyület fényérzékenysége, a színét pedig a diazónium és a kapcsoló vegyület együttesen szabja meg /bár a kapcsoló vegyület a szinképző csoportjai miatt döntő hatású/.

### 1.3. A fénymásoló papírok felosztása

Az előhívás módja szerint a fénymásoló papírok a következő két nagy csoportba oszthatók:

- száraz előhívású papírok,
- félnedves előhívású papírok.

A száraz előhívású papíroknál a bevonat tartalmazza a diazónium vegyület/ek/ mellett a kapcsoló komponens/ek/et is /természetesen a megfelelő segédanyagokkal együtt/. A bevonat erősen savas. Ugyanis így akadályozható meg az azokapcsolás idő előtti lejátszódása.

A stabilizáló adalékok ellenére a papír tárolhatósága viszonylag rövid. A gyártó cégek általában 3-6 hónap szavatossági időt adnak meg /bár a papír

sok esetben 10-12 hónapig is tárolható/.

A kész másolatok évtizedekig is tárolhatók szá-  
mottevő károsodás nélkül.

A félnedves előhívású fénymásolópapiroknál a be-  
vonat nem tartalmazza a kapcsolókomponenst.

Emek megfelelően a savanyítás is kisebb mértékű,  
hiszen előkapcsolástól nem kell tartani.

A kapcsoló komponenst az előhívó oldat tartalmaz-  
za egy megfelelő puffer rendszerben.

Igy a papir hűvös helyen akár évekig is tárolható  
/bár a gyártók itt is csak maximum 5-6 hónap sza-  
vatossági időt adnak meg/.

A kész másolatok tárolhatósága nem túl jó, bár ez  
inkább csak esztétikai értékesökkenést jelent.

Ugyanis a papirfelület lúgos pH-ja miatt tárolás  
közben az alap sárgul, azonban a papir az infor-  
mációtartalmát évtizedekig megőrzi.

Az alap sárgulása megfelelő optikai fehérítőszer-  
kel csökkenthető.

Bár jelentősége kisebb, a teljesség kedvéért meg

kell említeni az un. Kalvar eljárást /főleg az USA-ban terjedt el/ [6] [7] . Ennek lényege, hogy a diazónium vegyületet poliészter filmbe ágyazzák. Megvilágításkor a fény érte helyeken nitrogén szabadul fel, melyet 393 K hőmérsékleten nagyobb, de még mindig mikroszkópikus méretű buborékokká egyesítenek.

A megvilágítatlan helyeken megmaradt diazónium vegyületet elbontják ultraibolya fénnel és a felszabaduló nitrogént egy kőbeiktatott pihentetéssel kioldóztatják. Így az eredeti rajz negatív képét kapjuk, amelyen a vonalak nagyon élesen rajzolódnak ki.

Mind a nedves mind a száraz eljárásnak vannak hátrányai. A száraz előhívású papírnál nagyon szép, kontrasztos másolatot kapunk. Viszont - különösen nagy teljesítményű gépeknél - a környezet szennyező hatás /ammónia elpárologtatás/ jelentős.

Ezt lenne hivatott kiküszöbölni a félnedves előhívás. Itt ugyan a környezet szennyezés elmarad, viszont a másolat minősége gyengébb, továbbá a nagy

teljesítményű gépeknél problémát jelent a szárítás.

A két eljárás előnyeit igyekeznek egyesíteni az ún. gőzs előhívású eljárás. Az eljárás lényege [8] az, hogy a szokásos bevonatokon kívül még egyéb rétegeket is tartalmaz a papír. Ezekben a rétegekben olyan vegyületek találhatók, amelyek gőz /hő + nedvesség/ hatására lúgosító anyagot termelnek /pl. ammónia vagy valamilyen illékony amin szabadul fel/.

A lúgosítás hatásfoka nagyon jó, hiszen a bázis a papír anyagában szabadul fel. Így minimális bázissal elérhető a papír pH-jának a megnövelése az azokapcsolás által megkövetelt értékre.

Az eljárás hátránya, hogy a papír tárolhatósága rossz /a levegő nedvességének a hatására előkapcsolás történik/, gyártása bonyolultabb és költséges.

#### 1.4. A fénymásoló papírok jellemzői

A fénymásoló papírokkal szemben támasztott követelmények a következők:

- megfelelő fényérzékenység /másolási sebesség/,
- megfelelő kapcsolási sebesség,
- jó tárolhatóság,

- kontrasztos másolat,
- archiválhatóság,
- vizálló vonalak,
- mérettartósság.

#### 1.4.1. Fényérzékenység

A fénymásoló papírok fényérzékenységét alapvetően a diazónium vegyület minősége szabja meg. A másolási sebességet ezen kívül befolyásolja a fénymásológépek megvilágító egységének teljesítménye és spektrális eloszlása.

Megvilágító lámpaként a volfram izzó nem jöhet számításba, hiszen a diazónium vegyületek abszorpciós maximuma 320 és 450 nm között van [9]. Ebben a tartományban a legnagyobb intenzitása a higanygőzlámpának vagy speciális UV csöveknek van /pl. TL 40 W/08 típusú Philips cső/.

A diazónium vegyületek fényérzékenységét a szubsztituensek helyzete és minősége szabja meg. Az irodalmi adatok alapján [10 - 13] a következő általánosításokat mondhatjuk ki:

- ugyanazon szubsztituens esetén az o, m, p sorrendben csökken a fényérzékenység,
- negatív csoportok bevittele növeli a fényérzékenységet,
- szubsztituensek számának a növelése növeli a fényérzékenységet.

A fényérzékenység egy érdekes - jelenleg inkább csak elvi jelentőségű - növelési lehetősége a spektrális érzékenyítés. Ezt a lehetőséget Becker [14] vizsgálta. Elgondolása szerint egy donor típusú vegyület szenzibilizátorként működhet, ha a legmagasabb betöltött és a legalacsonyabb betöltetlen molekulapálya között kisebb az energiában mért távolság, mint az akceptor típusú szenzibilizáló anyagnál.

Vagyis az elektronátmenet energia igénye kisebb, ami azt is jelenti, hogy az anyag már a nagyobb hullánghosszúságú fényt is abszorbeálni tudja.

Amennyiben a gerjesztett donor molekula legmagasabb betöltött elektronszintje magasabban van a szenzibilizáló anyag legalacsonyabb betöltetlen energia szintjénél, létrejöhet az elektronátmenet a donorról az akceptorra. Az így kiala-



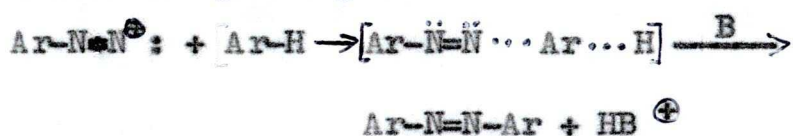


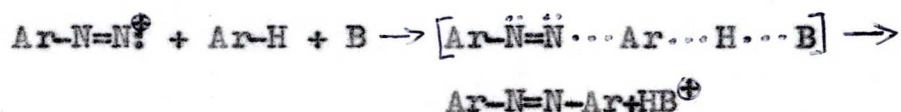
kult állapot hasonlít a közvetlen fénygerjesztéssel létrejött állapothoz /a molekulapályán tartalmazza azt az elektront, mely felelős a további átalakulásért/.

A szerzőnek sikerült olyan kísérleti mintákat előállítani, amelynél a fényérzékenység növekedését tapasztalta.

#### 1.4.2. A megfelelő kapcsolási sebesség

Az azokapcsolás reakciósebességét első ránézésre egyszerű másodrendűnek tekinthetjük. Tüzetesebb vizsgálódás után azonban kiderül, hogy a folyamat pH függő. Ugyanakkor a reakció némely esetben piridinnel /vagy más bázissal/ katalizálható. Miután a diazónium vegyületet a határszerkezete alapján / $\text{Ar} - \text{N}^{\oplus} \equiv \text{N}:$   $\rightleftharpoons$   $\text{Ar} - \ddot{\text{N}} = \text{N}^{\oplus}:$ / elektrophil támadó ágensnek tételezhetjük fel, a reakció bi- vagy trimolekuláris elektrophil szubsztitúció [15, 16] :





Az első esetben a diazónium kation és a kapcsoló vegyület átmeneti terméket képez, majd a B bázis hatására leszakad a proton.

A második esetben az elektrofil támadással egyidőben a B bázis is reakcióba lép. Ezért az első esetben bi-, a másodikban trimolekulás a reakció.

A gyakorlatban a két szélső érték közötti eredmények találhatók.

A kapcsolási reakció sebességének fontos szerepe van a nagy fényérzékenységű félnedves előhívású papíroknál.

Ezért vizsgáljuk meg közelebbről mi befolyásolja a kapcsolási reakció sebességét [17] :

- anyagi minőség: diazónium és kapcsoló vegyület kémiai szerkezete, szubsztituensek minősége,
- pH és az oldatban lévő ionok hatása,
- katalizis,
- hőmérséklet hatása.

A felsorolásból alapvetően meghatározó az anyagi minőség és a pH szerepe. Ugyanis az aril-diazónium ion két határszerkezete közül  $Ar-N^{\oplus} \equiv N: \rightleftharpoons Ar-\ddot{N}=N^{\oplus}:$  nyilvánvalóan a jobb oldali a reakcióképesebb. Így a reakcióképeséget növelik azok a csoportok, melyek ennek a határszerkezetnek a kialakulását segítik elő /elektronszívó csoportok/ [18, 19] .

Mivel a diazónium vegyületek elektronaffinitása viszonylag kicsi, csak olyan kapcsoló komponensek jöhetnek számításba, amelyek elektronküldő szubsztituenseik révén az aromás mag elektron sűrűségét egy adott szénatomnál megnövelve, azt támadhatóvá teszik. Ilyenek pl. az OH csoportot/ka/t tartalmazó benzol és naftalin származékok.

A leggyakrabban a rezorcint, floroglucint és a  $\beta$ -naftolt ill. a  $\beta$ -naftol szulfonált származékait használják kapcsolóvegyületként.

A kapcsolásra döntő hatása van a pH-nak ill. az ionerősségnek. A kapcsolási reakció 9-11 közötti pH intervallumban játszódik le /a kvantumhasznosítási tényező pH=10-nél éri el az egyet [34]/.

De a sebességet befolyásolja még az ionerősség is. Egyes anyagoknak - általában bázisoknak - katalitikus hatása is van. Ilyen pl. a piridin.

Gyakorlati alkalmazását azonban az illékonyága és a kellemetlen szaga megakadályozza. Helyette előszeretettel használják a koffeint /bár katalitikus hatása kisebb/, a tiokarbamidot /jótékony hatású az alap fehérségre is/ és az N-allil-N-oxietil-tiokarbamidot.

Az érzékenyítő oldathoz adagolt nedvszívó anyagok /pl. glicerin, trietilénglikol stb./ elősegítik a papír nedvességtartalmának a beállítását /3,5-4,5 %/, de elősegítik a kapcsolási reakció lejátszódását is.

A hőmérséklet hatása általában elhanyagolható. Befolyása csak olyan mértékű, mint ahogyan a hőmérséklet növekedés általában befolyásolja a kémiai reakció sebességét. A szerepe nagyobb a félnedves gépeknél. Itt ugyanis az előhívást egy szárítószakasz követi. A megfelelő kapcsoláshoz az szükséges, hogy a reakció 100 %-ban lejátszódjon a teljes száradás előtt.

### 1.4.3. Kontrasztosság

A fénymásoló papiroknál az elsődleges követelmény a kemény, éles másolat. A másolat minősége a  $K$  kontrasztossággal jellemezhető:

$$K = F_a - F_r$$

ahol  $F_a$  az alap fehérsége /%,  $F_r$  pedig a rajzolat fényvisszaverése /%. Ideális esetben a rajzolat fényvisszaverése 0, az alap fehérsége pedig 100 %. Természetesen az a két határeset sohasem fordulhat elő.

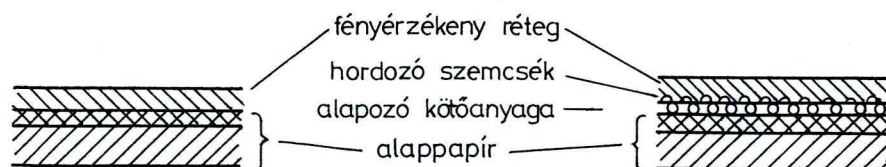
A kontrasztosság mérése fehérségmérővel történik. A transzparens papiroknál a továbbmásolás határfokát is meg szokták adni:

$$\eta = \frac{K_{\text{mért}}}{K_{\text{max}}} \cdot 100$$

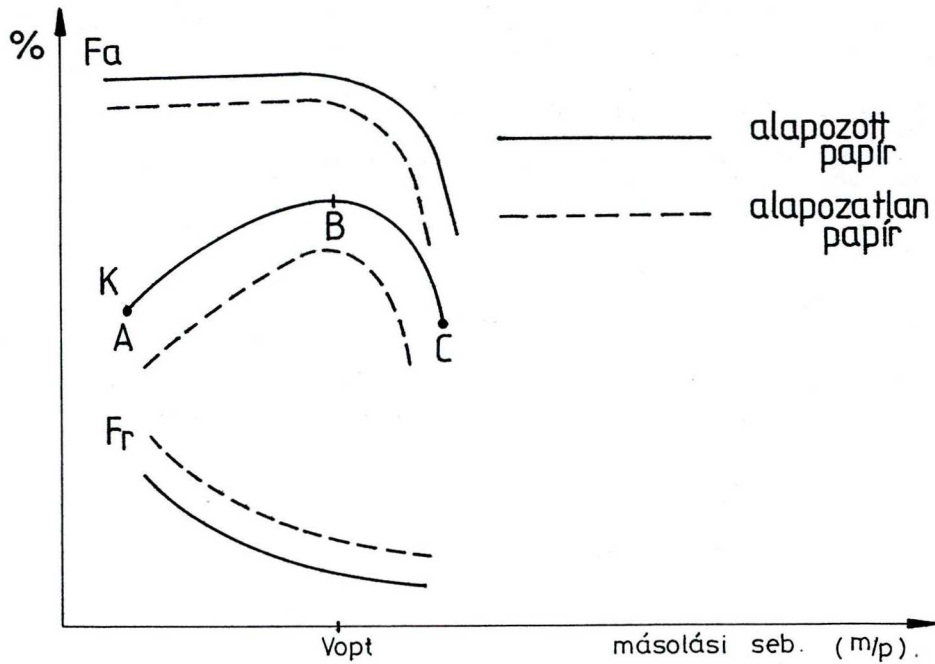
Ahol  $K_{\text{max}}$  a filmről történő másolásakor,  $K_{\text{mért}}$  pedig a transzparens papirról történő másolásnál mért kontrasztosság.

A fénymásoló papírok kontrasztossága nag mértékben javítható az alapozással. Ezt a műveletet az Andrews cég /USA/ vezette be 1945-ben és rövid idő alatt általánosan elterjedté vált /Peter Muller cikkében [20] részletes bibliográfiát közöl az alapozással foglalkozó szabadalmakról/.

Az alapozás célja a meglehetősen inhomogén papírfelület homogenitásának növelése, a papír elválasztása az erősen savas bevonóoldattól, az érzékenyítő oldat felületbe szivódásának a megakadályozása és egy hordozóréteg kialakítása a papír felületén. Az alapozott és alapozatlan papír szerkezete a 2. ábrán, a kontrasztossága a 3. ábrán látható.



2. ábra: Az alapozatlan és az alapozott fénymásoló papír szerkezete



3. ábra: Alaposított és alaposítatlan fénymásoló papírok kontrasztosság változása

Az ábrából kitűnik, hogy alaposítatlan bevonat esetén a fényérzékeny anyag a felületbe diffundál. Ez csökkenti az alap fehérségét /a mélyebben diffundált diazónium vegyület fény hatására lassabban bomlik el, mert kevesebb fény éri/.

A 3. ábrán látszik, hogy az alaposított fénymásoló papírnál a kötőanyag /általában nem filmképző nagymolekulájú vegyület pl. polivinilacetát,

kazein stb./ lezárja a felületet és megköti a hordozót /pl. amorf szilíciumdioxid, alumínium-oxid stb./. Így a fényérzékeny bevonat jobban a felületen marad, mélységi kiterjedése kisebb lesz.

A 4. ábrából az is kitűnik, hogy a kontrasztosság a másolási sebesség függvényében maximum görbe szerint változik. Az A pontban az alapfehérség is és a rajzolat fényvisszaverésébe is nagy, vagyis a kontrasztosság kicsi. Itt a fénymásolaton a vékony vonalak nem látszanak. A B pontban van az optimális másolási sebesség. Az alapfehérség nem változik, a rajzolat fényvisszaverése csökken, a kontrasztosságnak maximuma van.

Ebben a pontban a rajz vékony vonalai is jól látszanak. Tovább növelve a másolási sebességet, az alap szinesedik, a kontrasztosság csökken. A C pontban a vékony vonalak az alapba vesznek.

#### 1.4.4. A fénymásoló papírok tárolhatósága

A fénymásoló papírok tárolhatósága megfelelő ha a kontraszt csökkenése a 10, esetenként a 15 %-



ot nem haladja meg a szavatossági idő alatt  
/150 nap/.

Ezt az alábbi követelmények teljesülése bizto-  
sítja:

- A papír felületén lévő diazónium vegyület meg-  
felelően stabil legyen. A gyártási, szállítási,  
tárolási körülmények között ne tudjon elbomla-  
ni;
- A diazónium vegyület ne reagáljon a kapcsoló-  
komponenssel a tárolás közben /ez az adott pa-  
pirra jellemző alapelszineződést jelentene/;
- Az alappapír gyártás során nem szabad olyan se-  
gédanyagokat felhasználni, amellyel a diazónium  
vegyület reagálhat /pl. telítetlen kötéseket  
tartalmazó enyvező anyag/.

A diazónium vegyület stabilitása kettőssó képzés-  
sel növelhető. Erre a célra többnyire cink-kloridot  
vagy hidrogén- [tetra-fluoroborát] -ot használnak.

Az idő előtti kapcsolást az alacsony felületi pH /2-3/ ill. félnedves fénymásolópapírnál a kapcsoló komponens hiánya biztosítja. A pH csökkentésére szolgáló adalékanyagok: borkósav, citromsav, oxálsav, bórsav stb. Ezek közül nálunk a leggazdaságosabban a citromsav használható.

A savas bevonat mellékhatása, hogy az alacsony pH hosszan tartó tárolás alatt elősegíti a cellulóz oxidálódását, ami alapsárgulást eredményez. Ez csökkenthető optikai vagy kémiai adalékanyagokkal.

A tárolhatóság vizsgálata mesterséges öregítéssel történik /MSZ 1009/2-84/. Ekkor a fénymásoló papír mintákat kb. 35 x 25 cm-es lapokra vágjuk és tizenöt-huszasával hengert sodrunk belőle. Fekete fóliából készült tömlőbe tesszük és azt légmentesen lezárjuk. A mintatekerceket 328 K-es termosztátba helyezzük, amelynek a relatív páratartalmát kénsav oldattal 60 %-ra állítunk be. Hét óra öregítés 1 hónapos, 15 óra 3 hónapos, 21 óra 5 hónapos tárolásnak felel meg. Kiértékeléskor mérjük az alapfehérséget, a vonalak fényvisszaverését, a kont-

rasztosságot és ezek százalékos változását az öregítési idő függvényében.

#### 1.4.5. Archiválhatóság

A kész fénymásolatokat számottevő károsodás nélkül kell tudni tárolni huzamosabb ideig, akár évtizedekig is. Az előhívás során kialakult kép változhat:

- A papíron maradt diazónium vegyülettől. A diazónium vegyület sárga színe miatt pl. a kék színű papír zöldes árnyalatú lesz. Állás közben a sárga szín eltűnik /bomlás/, a kék szín mélyül, de a vonalak fedése kisebb lesz.
- Ha a szabad diazonium vegyület tárolás közben képes reakcióba lépni a kapcsoló komponenssel, akkor színezhetsz az alapot és mélyíthetsz a vonalak színét.
- Az azo színezék nem időtálló, nap- és mifény hatására a vonalak fakulnak, az alap sárgul. Ez a jelenleg kereskedelmi forgalomban lévő vegyszerek esetében nem fordul elő /stabil azoszínezék keletkezik/.

1.5. A hordozó anyagokkal szemben támasztott követelmények

A fénymásoló papir gyártására minden olyan hordozó számításba jöhet, amelynek felülete az érzékenyítő oldatokkal bevonható és nem reagál a bevonóanyagokkal.

Ilyen, a gyakorlatban is használt hordozók a következők:

- papir,
- műanyag film /általában poliészter/,
- cellofán,
- vászon,
- alumínium fólia.

A legáltalánosabban a papirt használják.

A fénymásoló papir gyártástechnológiájából, a papir felhasználási módjából adódóan az alappapirnak a következő követelményeket kell kielégíteni

9, 23, 24, 27 :

- a bevonógépes felületkezeléshez megfelelő száraz és nedves szilárdsággal kell rendelkeznie,

- jól enyvezett, de jól nedvesíthető papírra van szükség,
- egyenletes átnézetű, megfelelő simaságú papír legyen,
- a bevonat működéséből, ill. tulajdonságaiból adódóan a felületi pH-nak 4,0-5,5 között kell lenni.

Abban az esetben, ha transzparens papírt /olyan érzékenyített fénymásoló papír, amelyre a rajz át-másolható és arról további másolatok készíthetők/ akarunk gyártani, kettős követelményt kell a papírnak kielégíteni:

- kellően opaknak kell lennie,
- az ultraibolya hullámhossz tartományban kellően nagy transzmisszióval kell rendelkeznie.

Ezek a papírok kis lignintartalmú, jól megőrölt cellulózból készülnek /pauszpapír/. A papíron kívül ilyen célra használt hordozó még a cellofán és a poliészter fólia.

#### 1.6. Az érzékenyítő oldatok előállítása, a papír bevonása

Az érzékenyítő oldatok készítéséhez használt anyagokat két csoportba lehet osztani:

- alapanyagok: diazónium és kapcsoló vegyületek,
- segédanyagok: oldhatóságot, stabilitást, tárolhatóságot, kapcsolást elősegítő adalékanyagok.

Az oldatösszetétel megállapításához általános elvként kimondható, hogy a diazónium vegyületek szokásos koncentrációja általában 1-2 % és a kapcsoló komponensből általában a sztöchiometrikus aránynál többet kell alkalmazni.

A segédanyagok a következőképpen csoportosíthatók tovább:

- nem illékony savak: biztosítják a diazónium vegyületek oldhatóságát /pl. borkó-sav, citrom-sav, alma-sav, bór-sav stb./,
- a papír oxidációjából eredő sárgulást megakadályozó anyagok:

a./ gyenge redukáló szerek pl. tiokarbamid,

b./ optikai fehérítőszer: fluoreszkáló

vagy kék színű szinezékek /pl. supracen-  
violett, alizarinirisol stb. Részletezé-  
se megtalálható pl. [21, 23] -ben/

- stabilizátorok: részben az oldat, részben  
a diazónium vegyület stabilitását növelik.  
Lehetnek aromás származékok /pl. a p-toluol-  
szulfon-sav-nátriumsója, 1, 3, 6/1, 3, 7  
naftalintriszulfon-sav nátriumsója/, vagy  
szervetlen sók /cink-klorid, alumínium-  
szulfát stb./,

- nedvesítő szerek: a papír nedvesíthetőségét,  
az egyenletes bevonat kialakítását segítik  
elő. Lehet felületaktiv anyag /pl. Saponin/,  
oldószer, amely fellazítja kissé a hordozó  
felületét /pl. i-propanol, trietilénglikol  
stb./,

- kapcsolást elősegítő vegyületek: általában  
szerves bázisok /pl. koffein/, de a tiokarba-  
midnak, ill. az N-allil-N-oxietil-tiokarba-

midnek is van kapcsolást elősegítő hatása  
/pl. glicerin, dipropilén-glikol, trietilén-  
glikol stb./.

Az érzékenyítő oldat készítése során a recep-  
túrában szereplő anyagokat megfelelő sorrend-  
ben keverős tartályokban vízben oldjuk. Fel-  
használásig általában 298-308 K hőmérsékleten  
tartjuk.

A papír bevonása érintő hengeres felhordással  
és légkefés egyengetéssel történik megfelelő  
száritószakasszal ellátott bevonógépen

20, 27, 28 .

- 1.7. A félnedves fénymásolópapír gyártásához kapcsol-  
ódó problémák a Szolnoki Papirgyárban, a fej-  
lesztés célja

A Szolnoki Papirgyár a fejlesztés megkezdéséig  
csak egy fajta, az 1. táblázatban bemutatott  
érezkenyítő receptúra alapján gyártott félned-  
ves fénymásolópapírt.



1. táblázat. A hagyományos félnedves fénymásolópapír érzékenyítő oldatának összetétele

Vegyszer név	Koncentráció %
4-/N,N-dimetil-amino/-benzoldiazónium- tetrafluoro-borát	1,3
naftalin-1,3,6-triszulfon-sav nátrium sója	0,7
citromsav	0,85
aluminium-szulfát	0,1
dextrin	0,7
alisarin-irisol RL	0,02

A papír előhívása a 2. táblázatban szereplő előhívó oldattal történt

2. táblázat. Hagyományos összetételű előhívó  
oldat

Vegyszer név	Koncentráció g/l
nátrium-karbonát /vizmentes/	24
trinátrium-foszfát "	36
kálium, nátrium-tartarát	36
nátrium-tio-szulfát /vizmentes/	15,6
$\beta$ -naftol	4,8
floroglucin	3,6

A papír hátrányai /1. sz. minta/:

- alacsony fényérzékenység /optimális másolás sebesség 2,5-3,0 skr/
- alacsony kontrasztosság
- elszíneződött alap
- diffúz vonalak
- a papír előhíváskor elázik, nehezen szárad meg.

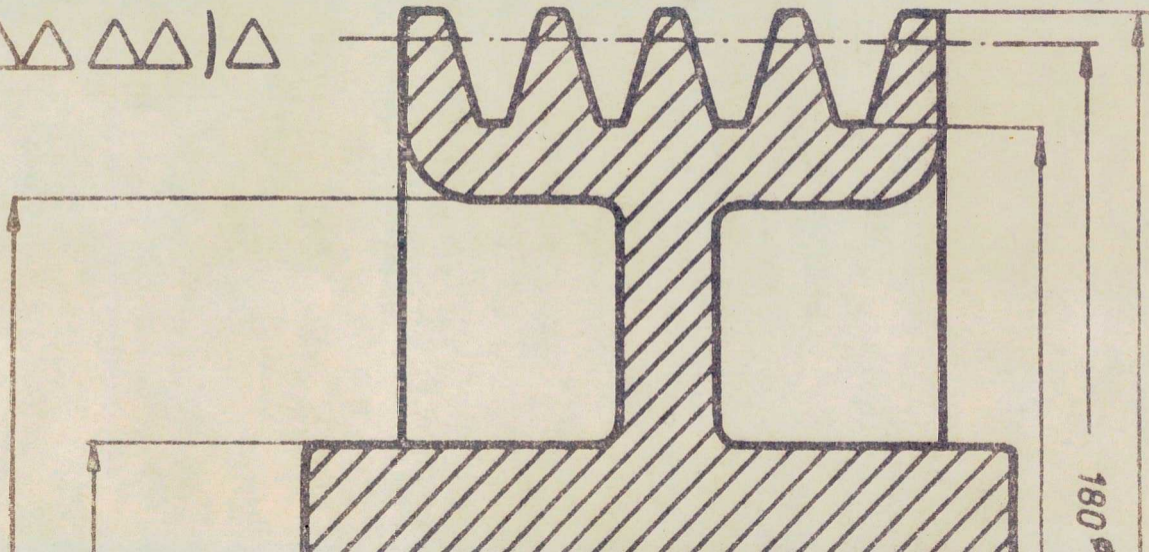
A negatívumok egy része az alapozás bevezetésével csökkenthető.

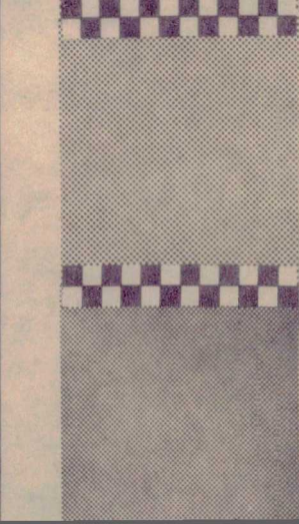
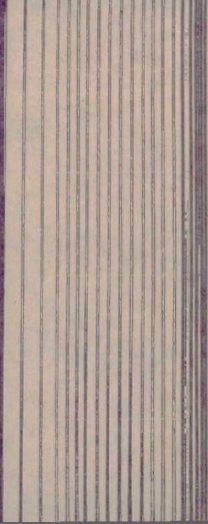
1 sz. minta: A hagyományos félnedves fénymásolópapír

A hagyományos alapozó diszperzió összetételét azonban át kellett dolgozni, mert az alappapír gyártásnál a savas enyvezésről a papírgyár áttért a semleges ill. enyhén lúgos enyvezésre.

Ezzel párhuzamosan a töltőanyag mennyiségét és minőségét is módosította: a savas enyvezésnél 2-3 % titán-dioxid pigmentet használt, a semleges enyvezésnél pedig kalcium-karbonátot, amely mennyiségét 10-11 %-ra növelték.

( $\triangle \triangle \triangle \triangle \triangle$ )  $\triangle$





A felhasználás során kiderült, hogy ebből az alappapirból a meglévő bevonatrendszerünkkel nem lehet megfelelő tárolhatóságú fénymásoló-papírt gyártani.

A 3. táblázat adataiból látható, hogy különösen a száraz előhívású papírok tárolhatósága romlott.

Ez összefügg a magas felületi pH, ill. a bázisos töltőanyag okozta azokapcsolás idő előtt történő lejátszódásával.

A félnedves papírnál a kapcsoló komponens hiánya miatt ez a reakció nem játszódhatott le, amit a kisebb kontrasztsökkenés is jelez. Itt az alap enyhe elszíneződését a diazónium vegyület és az enyvezőanyag telítetlen komponensének reakciója okozta.

A Szolnoki Papirgyár száraz előhívású papírjaiból 7 félért gyárt /piros, kék és fekete színekben, mindegyikből normál és nagy fényérzékenységűt és egy transzparens papírt/.

3. táblázat. Semleges enyvezésű, kalcium-karbonát töltőanyag  
 tartalmú alappapírból készített fénymásolópa-  
 pirok kontrasztosságának változása /%/

Fénymásoló papir neve	i d ő /hónap/			
	gyártás után	1	3	5
Tiszazol Kék RA	70,5 ± 0,3	62,5 ± 0,4	50,0 ± 0,6	45,7 ± 0,7
Tiszazol Fekete RA	71,3 ± 0,4	65,2 ± 0,4	56,6 ± 0,6	53,3 ± 0,6
Tiszazol Félnedves	59,8 ± 0,4	54,3 ± 0,4	48,3 ± 0,6	45,3 ± 0,6

A félnedvesből pedig összesen egy normál fényérzékenységet. Pedig vásárlói igény lenne legalább kétszínű, normál és nagy fényérzékenységu, valamint transzparens papírra.

A félnedves fénymásolópapír gyártásakor gyakran vezetett minőségromláshoz és üzemzavarhoz az, hogy a MEO vizsgálati módszer hiján nem tudta ellenőrizni a beérkezett vegyszerek tisztaságát és hatóanyagtartalmát. Ez különösen a magyar gyártmányú diazónium vegyületeknél jelentett problémát, de esetenként az importnál is talákoztunk hatóanyagtartalom csökkenéssel.

A fenti hiányosságok kiküszöbölésére célul tűztem ki:

- vizsgálati módszer kidolgozását a kapcsoló és diazónium vegyületek hatóanyagtartalmának és tisztaságának ellenőrzésére,
- a senleges enyvezésű alappapír felhasználhatóságát biztosító alapozó és felületkezelő disperzió összetételének a kidolgozását,
- normál és nagy fényérzékenységu félnedves fény-



másolópapir érzékenyítő receptúrájának a kidolgozását legalább két színben,

- félnedves transzparens fénymásolópapir érzékenyítő oldat összetételének a kidolgozását.

## 2. Kisérleti rész

### 2.1. A kísérleti eredmények kiértékelésének matematikai módszerei

A minták vizsgálatánál a vizuális értékelésen túl mértem a fénymásolat kontrasztosságát és a kontrasztosság csökkenését a tárolási idő függvényében.

A mérési eredmények statisztikai jellemzéséhez húsz párhuzamos mérést végeztem. A párhuzamos méréseknél a kiugró értéket nem vettem figyelembe, azt a mérést megismételtem.

Kiugró értéknek azt tekintettem, amely jobban eltér az átlagtól mint a standard deviáció  $4/3$ -szorososa. A kiértékeléshez az alábbi összefüggéseket használtam:

A mérések átlaga:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

ahol  $n$  a mérések száma,  $x$  pedig valamely mért érték.

A korrigált empirikus szórás /standard deviáció/:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

A megbízhatósági /konfidencia/ intervallum:

$$x = \bar{x} \pm t_{d, n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm \Delta$$

ahol  $t_{d, n-1}$  a Student /t/ eloszlás  $n-1$  paraméterű  $d$  valószínűségi szintjéhez tartozó konstans.

## 2.2. Analitikai módszer kidolgozása

A fejlesztő munka megkezdése előtt analitikai módszert kellett kidolgozni a kapcsoló és a diazó-

nium vegyületek tisztaságának, valamint hatóanyagtartalmának meghatározására.

Ilyen módszer hiányában a MEO korábban nem tudta vizsgálni a beérkezett anyagokat, nem volt gyártásközi ellenőrzés /a minősítés végtermékellenőrzéssel történt/.

A szennyezett vagy alacsony hatóanyagtartalmú vegyszerfelhasználásból, vagy a helytelen vegyszerelőkészítésből eredő hibák így csak a végtermék ellenőrzésnél derültek ki, vagy a bevonógépen okoztak technológiai zavart. Ekkor viszont a hibaelhárítás során jelentős termelés kiesés és selejtképződés történt.

Tehát olyan gyors és a rendelkezésünkre álló műszerekkel elvégezhető vizsgálati módszerekre volt szükség, amelyek az üzemi rutinellenőrzések pontosságát kielégítik. Ezek figyelembevételével a minőségi azonosításra és a tisztaság ellenőrzésére vékonyréteg kromatográfiás, a mennyiségi elemzésre pedig spektrofotometriás módszert dolgoztam ki [29] .

### 2.2.1. Vékonyréteg-kromatográfiás vizsgálatok

A rétegekromatográfiás vizsgálatához a labor MIM-gyártmányú OE 305 típusú készletet valamint a Kieselgel 60 F<sub>254</sub> jelű műanyagfóliás vékonyréteg lapot használtam.

A fólia fluoreszkáló anyaggal is impregnált, így a szintelen anyagfoltok ultraibolya fényvel megvilágítva láthatóvá válnak.

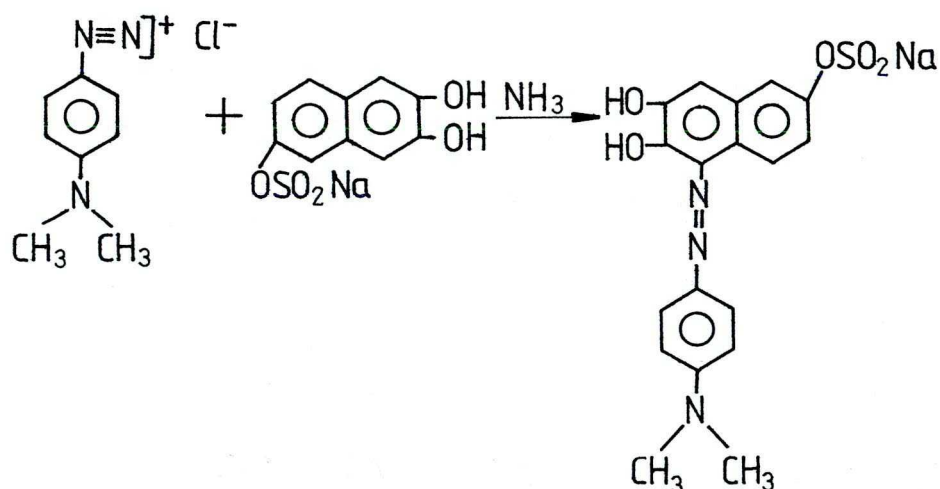
A vizsgálandó diazónium vegyületekből 2-5 %-os oldatokat készítettem aceton:viz 1:1 arányú elegyével. A futtatószer összetétele: aceton: 96 %-os ecetsav:viz 7:2:3 arányú elegye.

A vizsgálandó anyagból 1 1 cseppentettem fel Hamilton fecskendővel a vékonyréteg lapra. A futtatás után a folt előhívása Kieselgel 60 F<sub>254</sub> lap alkalmazása esetén történhet egyszerűen ammóniagőzben. Valószínű, hogy a vizsgált diazónium vegyület reagál a réteg valamely telítetlen kötésekkel tartalmazó komponensével és a folt jól

láthatóvá válik. /Más összetételű vékonyréteg lap használata esetén a folt a kapcsoló vegyület 2-5 %-os oldatának a felületre porlasztása után ammónia gőzben előhívható/. Néhány kapcsoló és diazónium vegyület kémiai neve és a retenciós indexek a 4. táblázatban találhatóak.

### 2.2.2. Spektrofotometriás vizsgálatok

A spektrofotometriás mérés alapja a kapcsoló és a diazónium vegyületek között lejátszódó színreakció.



4. táblázat: Néhány kapcsoló és diazónium vegyület retenciós indexe az ismertetett futtatási körülmények között.

Diazónium vegyület	Retenciós index
4-/N,N-dietil-amino/-benzol diazónium- [tetrakloro-cinkát] :	0,64 ± 0,03
4-/N,N-dimetil-amino/-benzol diazónium- [trikloro-cinkát] :	0,53 ± 0,03
4-morfolino-2,5-dimetoxi-benzol-diazónium [trikloro-cinkát] :	0,57 ± 0,02
4-/N-etil,N-hidroxi-etil-amino/-benzol-diazónium- [trikloro-cinkát] :	0,56 ± 0,02
4-dietilamino-2-klór-5 /4-klór-fenoxi/-benzol-diazónium- $\frac{1}{2}$ [tetrakloro-cinkát] :	0,82 ± 0,02
4-pirolidino-3-metil-benzol-diazónium- [trikloro-cinkát] :	0,58 ± 0,03
2,7-dihidroxi-naftalin-3,6-diszulfon-sav nátrium sója:	0,22 ± 0,04
N,N-bis-aceto-acet-etiléndiamid:	0,36 ± 0,04
aceto-acet-benzil-amid	0,7 ± 0,02

A vizsgálatokat Spektromom 201 típusú spektrofotométerrel végeztem, 0,2-0,5 mm-es résszélességnél, normál lámpánál és kék érzékeny fotocellával. A mérésekhez 10 mm-es üveg küvettákat használtam.

A vizsgálatokhoz szükséges oldatok készítése:

Puffer oldatok: 80 ml desztillált vízben 5 g ammónium-acetátot feloldunk, majd a szükséges pH-t pH-mérővel, 0,05 pontossággal ill. 10 %-os ammónium-hidroxiddal állítjuk be és az oldat térfogatát 100 ml-re egészítjük ki desztillált vízzel /a módszer kidolgozása során 9, 10 és 11-es pH-jú pufferoldatokat használtam/.

Diazónium törzsoldat: a vizsgált diazónium vegyületeknek megfelelő, hűtőszekrényben tárolt standard anyagból /jelen esetben a 4-/N,N-dietil-amino/-benzol-diazónium-1/2- [tetra-klorocinkát] -ból/ félhomályos helyen 0,2000 g-ot bemérünk és 100 ml-es normál lombikokba öblítjük. Desztillált vízzel jelig töltjük és sötét helyen /pl. fekete fóliával befedve/ tároljuk.

Reagens oldat: a vizsgálatához kiválasztott kapcsoló

vegyületből /jelen esetben 2,3-dihidroxi-naftalin-6-szulfon-sav nátrium sója/ 0,05 g-os pontossággal 2 %-os oldatot készítünk.

A spektrofotometráshoz 100 ml-es normál lombikba kb. 50 ml desztillált vizet töltünk és félhomályos helyen precíziós mikropipettával /pl. MLA, Glison, Eppendorf stb./ beadagolunk a kalibrációs görbe felvételéhez 0,4 0,5 0,7 0,9 1,0 1,1 ml-t /0,6-2,2 mg/ a diazonium törzsoldatból, a meghatározandó diazónium vegyület oldatából pedig kb. 1,4 mg hatóanyag-tartalmú mennyiséget. Hozzáadunk 10 ml 2 %-os reagenst és 20 ml puffer 11-es oldatot.

A lombikokat desztillált vízzel jelíg töltjük, alaposan összerázzuk és 20 perc várakozás után /a várakozási idő alatt az oldatokat sötétben tartjuk/ 510 nm-nél spektrofotometrálunk.

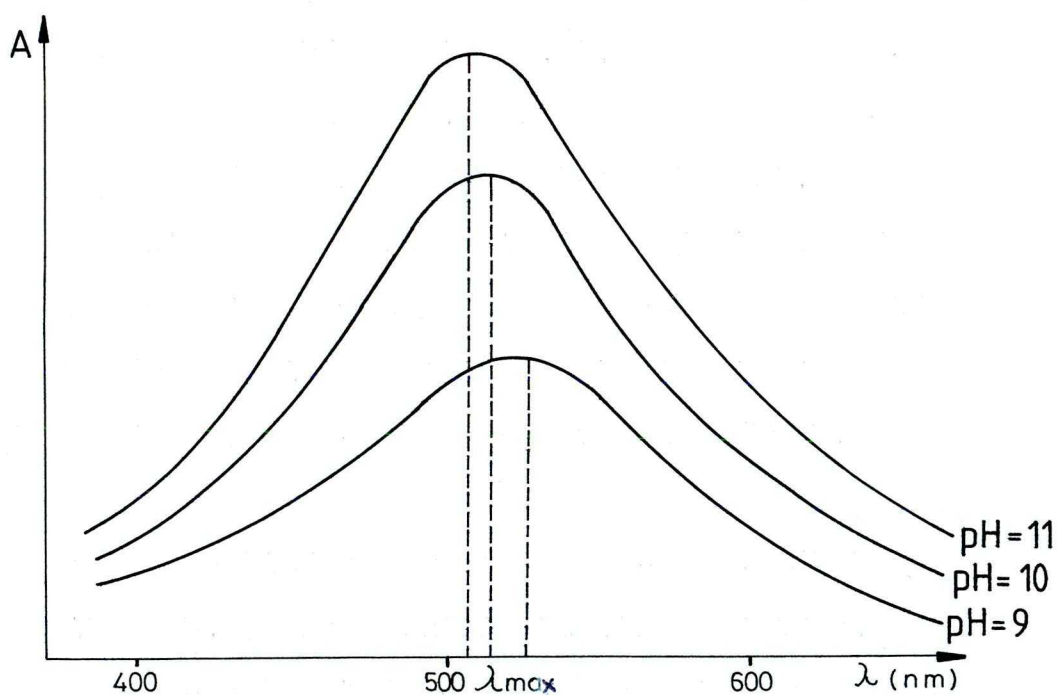
Összehasonlító oldathoz 100 ml-es normál lombikba kb. 50 ml desztillált vizet töltünk. Hozzáadunk 10 ml 2 %-os reagens oldatot és 20 ml puffer 11-es oldatot. A lombikot desztillált vízzel jelíg töltjük.



A meghatározandó diazónium oldat koncentrációját a mért abszorbancia alapján a kalibrációs egyenes segítségével tudjuk meghatározni.

Az optimális pH-t, a maximális fényelnyelésnek a hullámhosszát és a reakcióidőt 1,5 mg/100 ml diazónium vegyület koncentrációnál határoztam meg.

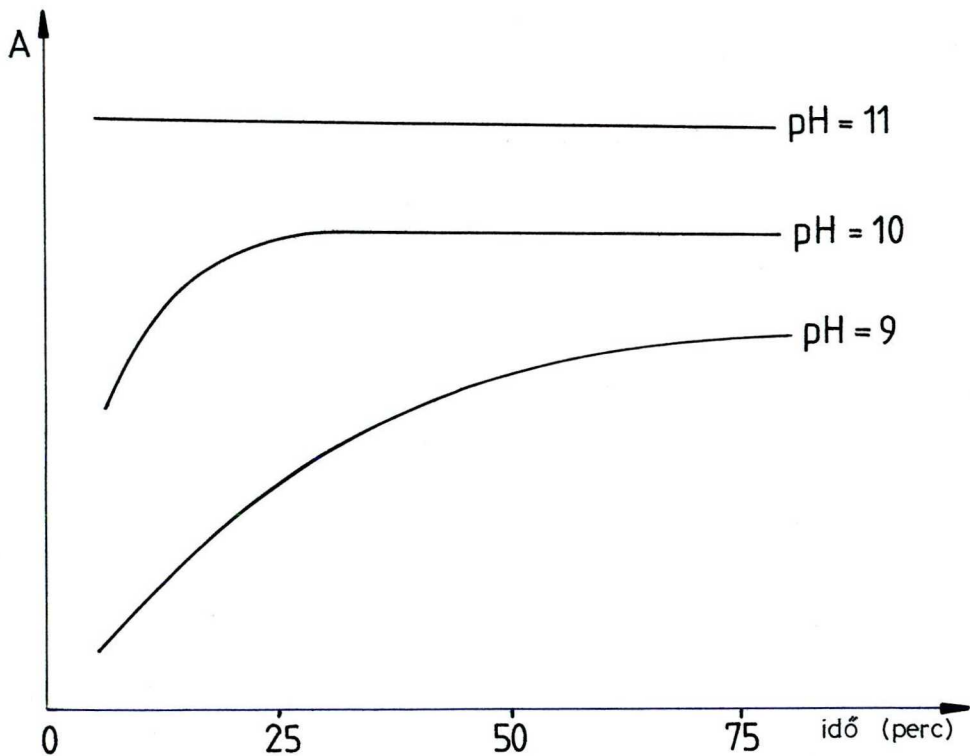
A keletkezett szinezék fényelnyelésének /abszorbancia/ változása a pH és a fény hullámhosszának függvényében a 4. ábrán látható.



4. ábra: Az azonszinezék fényelnyelése a hullámhossz függvényében különböző pH-knál.

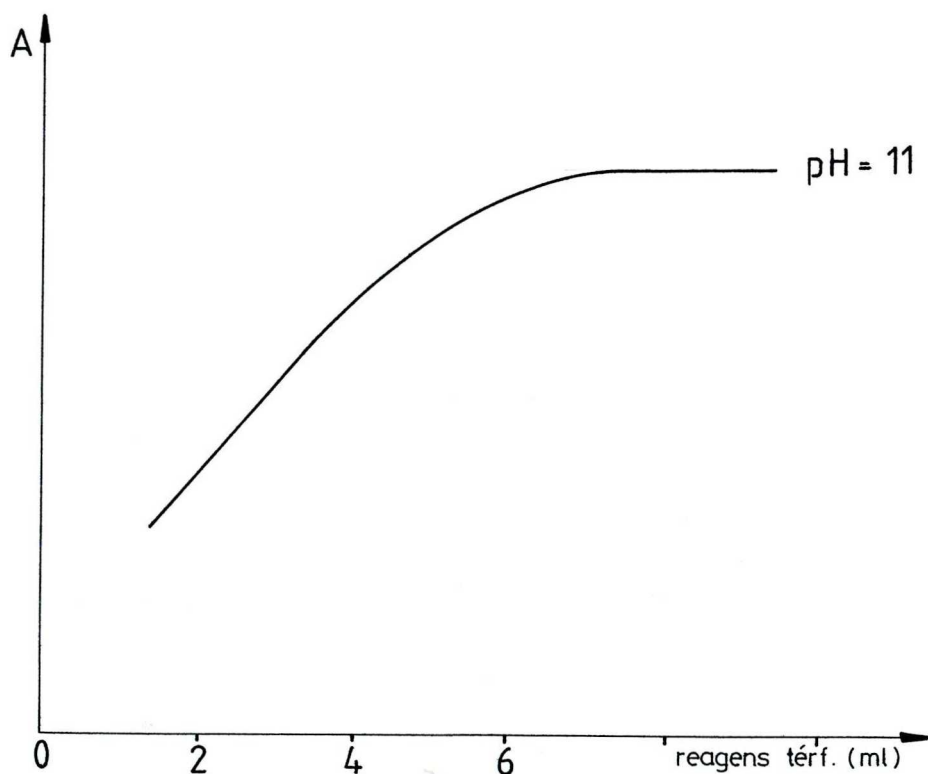
Az ábra jól mutatja, hogy az abszorbancia értékek erőteljesen pH függőek és a  $\lambda_{\max}$ . a pH növelésével a kisebb hullámhosszak felé tolódik el /oka a színárnyalat pH függése/. Az ábrából következik, hogy a pH beállítását nagyon gondosan kell végezni, mert jelentős hibaforrás lehet.

Az abszorbancia változása a reakció idő és a pH függvényében az 5. ábrán látható.



5. ábra: A 4-/N,N-dietil-amino/-benzol-diazónium-[tetrakloro-cinkát] reakciója 2,7-dihidroxi-naftalin-3,6-diszulfonsav nátrium sójával az idő függvényében különböző pH-knál.

Az abszorbancia értéke a pH = 11-nél a legnagyobb és a reakció idő ebben az esetben a legkisebb. A vizsgálathoz kiválasztott pH = 11 esetben a hullámhossz maximum 510 nm, a reakció időszükséglete minimális. A reagens felesleg hatását a 6. ábrán látható méréssel ellenőriztem.



6. ábra: Az abszorbancia függése a reagens feleslegétől.

Az ábrán látható, hogy 8 ml 2 %-os reagens oldat adagolása után a görbe eléri a maximumát és mennyiségének további növelésére az abszorbancia értéke nem változik.

A fenti spektrofotometriás módszer alkalmas a kapcsoló komponensek meghatározására is.

A módszer kimutatási határa /Kaiser szerinti 30 megfogalmazásban/ 1-3 g/ml, szórása max.  $\pm$  2 rel %. A kísérletek során ezzel a módszerrel ellenőriztem a vegyszerek tisztaságát, /több esetben sikerült kimutatni p-nitrozódimetil-anilin szennyezést, ami az alap sárgulását okozta/ hatóanyagtartalmát, szükség esetén a hatóanyagtartalom változását korrekcióba vettem. De ezen kívül a módszer alkalmas az érzékenyítő oldatok gyártásközi ellenőrzésére valamint a kész papírok diazónium tartalmának a meghatározására is 29 .

- 2.3. Alapozó oldat összetételének a kidolgozása semleges enyvezésű, kalcium-karbonáttal töltött fénymásoló alappapírhoz.

Első lépésként meg kellett vizsgálni, hogy milyen

tényezők okozhatják a termék gyors öregedését:

Ezek a következők lehetnek:

- a./ felületi pH: a semleges enyvezésű papír felületi pH-ja 7,0-7,5, esetleg 8 az előírt 4,0-5,5 helyett,
- b./ a kalcium-karbonát a bevonás után szilárd fázisban reagál a fényérzékeny réteg savas komponenseivel, ami elsősorban a fényérzékeny réteg és az alappapír határfelületén növeli meg a pH-t és segíti elő az azokapcsolás lejátszódását,
- c./ a kémiailag pontosan nem ismert összetételű enyvezőanyaggal reagál a diazónium vegyület.

Ezeknek a feltételezéseknek az ellenőrzéséhez az alappapírt a diazónium vegyület 1 %-os, kapcsoló és segédanyag nélküli oldatával vontam be és gyorsított öregítéssel vizsgáltam a felület elszíneződését /a diazónium vegyületet ultraibolya fényel bontottam el/. Kontroll mintaként

savas enyvezésű papírt használtam.

A vizsgálatból kiderült, hogy valamennyi - általunk használt - diazónium vegyülettel kezelt semleges enyvezésű papír kisebb-nagyobb mértékben megsárgult vagy megsürkült /a kontroll mintáknál gyakorlatilag nem volt változás/.

Ezután az alappapírokat bevonás előtt 3 %-os citrom-sav oldattal felületkezelttem /felületi pH-5,5/. Ekkor az elszíneződés csökkent.

Az alap elszíneződésének nagyobb, de nem kielégítő csökkenését tapasztaltam, ha a citrom-sav helyett a felületkezélést 3 %-os alumínium-szulfát oldattal végeztem el. A koncentráció növelésével további javulás nem volt kimutatható.

Azonban az alap teljes elszíneződését sikerült megakadályozni 1 % citromsav és 3 % alumínium-szulfát koncentrációnál.

Vagyis a citrom-sav és az alumínium-szulfát alkalmazásánál szinergikus hatás lépett fel.

Ekkor megpróbálkoztam a citrom-sav és az alumínium-szulfát adagolásával az alapozó oldatba. A papírgyár által használt kétféle alapozó közül, már az alábbi, egyszerű összetételűnél is probléma jelentkezett:

2,5 % Aerosil MOX 170 /amorf-szilícium-  
dioxid/

2,75 % Mowilith DW 50 /polivinil-  
acetát diszperzió/.

Ugyanis a savanyítás hatására az alapozóból a diszperzió részecskéi koaguláltak és kicsapódtak.

A termékismertető átnézése után sikerült olyan poli-vinil-acetát diszperziót találni, amely savas közegben is stabil diszperziót képez. Ilyen pl. a Mowilith DC 50 és a DMC 2. Így az 5. táblázatban szereplő összetételű alapozó diszperziót készítettem el.

5. táblázat: Az alapozó oldat összetétele

Anyag neve	koncentráció %
Aerosil 200	2,5
Mowilith DC 50	3,0
Citrom-sav	1,0
Aluminium-szulfát	3,0

/Az Aerosil 200 - Aerosil MOX 170 cserét az előbbi alacsonyabb ára indokolja/.

Ezzel az alapozóval gyártott fénymásolópapir tárolhatósága, amint a 6 táblázatban is látható, megfelelő.

Az adatokból látszik, hogy az alapozó teljes mértékben kompenzálni tudja a semleges enyvezés és a kalcium-karbonát töltőanyag negatív hatását.



6. táblázat: Néhány fénymásolópapír kontrasztossága  $\%$  a tárolási idő függvényében alumínium-szulfát tartalmú alapozó oldat használatánál

Fénymásoló papír neve	gyártás után	Tárolási idő /hónap/		
		1	3	5
Tiszazol Kék RA	$70,0 \pm 0,5$	$68,0 \pm 0,6$	$66,0 \pm 0,5$	$65,0 \pm 0,6$
Tiszazol fekete RA	$73,0 \pm 0,4$	$70,0 \pm 0,5$	$68,0 \pm 0,6$	$67,5 \pm 0,6$
Tiszazol félnedves	$63,0 \pm 0,5$	$62,0 \pm 0,6$	$61,0 \pm 0,6$	$61,0 \pm 0,7$

A kalcium-karbonát töltőanyag szilárd fázisú reakcióját az érzékenyítő bevonat savas pH-ját biztosító anyagaival azzal sikerült megállítani, ill. minimális mértékre csökkenteni, hogy a szemcse felületén csapadékot alkotó anionnal egy oldhatatlan záróréteget alakítsunk ki. Ennek megfelelően hasonló jó hatást sikerült elérni pl. nátrium-dihidrogén-foszfáttal is.

A citromsav erősítő hatása valószínűleg abban van, hogy elősegíti a kalcium-karbonát oldódását és a szemcse közvetlen környezetében megnöveli a kalcium ion koncentrációját.

Későbbi vizsgálatok azt is kiderítették, hogy az 5. táblázatban szereplő anyagok közül a citromsav elhagyható, mivel azt az érzékenyítő oldat amúgy is tartalmazza.

Ez arra utal, hogy a szemcse felületének a lezárása lassú folyamat és csak szilárd fázisú reakcióként fejeződik be.

Bár ez az alapozó összetétel lehetővé tette a semleges enyvezésű alappapír felhasználását, a korszerűbb kazeinos alapozónk összetételét is át kellett dolgozni /7. táblázat/.

7. táblázat: Kazeinos alapozó összetétele

Anyag neve	koncentráció %
Aerosil MOX 170	2,5
Sav-kazein	3,0
Kálium-hidroxid /pH=8-9-ig/	0,3-0,6
Fenol	0,5
Mowilith DW 50	3,0

Ennek az alapozónak az előnyei:

- nagyon szép, kontrasztos másolat,
- jól nedvesíthető bevonat, ugyanakkor a papír felületét jól lezárja,
- az alappapír kisebb hibáit lefedi.

Ehhez az alapozóhoz az alumínium-szulfát nem keverhető hozzá, mert a kazein 8 pH alatt kicsapódik.

Ezért egy olyan puffer-rendszert kellett kidolgozni, amely oldatban biztosítja a 8-9 közötti pH-t, ugyanakkor száradás után a bevonat savas lesz és tartalmazza a csapadékképző aniont is.

Ehhez olyan termikusan instabil sókra van szükség, amelyek illékony bázisból állnak. Ilyen puffer-rendszerek lehetnek pl. a következők:

ammónia/ammónium-tartarát/aluminium-szulfát  
ammónia/ammónium-oxalát/aluminium-szulfát  
ammónia/ammónium-foszfát/aluminium-szulfát  
ammónia/ammónium-citrát/nátrium-dihidrogén-  
foszfát

A kísérleteim során a 8. táblázatban látható alapozó bizonyult a legmegfelelőbbnek.

Ezzel az alapozóval készített fénymásolópapírok tárolhatósági vizsgálata a 9. táblázatban található.

A 9. táblázat adataiból látható, hogy a termikusan instabil puffer rendszer jól működik.

8. táblázat: Kazeines alapozó termikusan instabil puffer rendszerben.

Anyag neve	koncentráció %
Aerosil 200	2,5
Sav-kazein	3,0
Ammónium-tartarát	4,0
Ammónium-hidroxid /25 %-os pH=8-9-ig/	1,0 - 1,5
Aluminium-szulfát	2,0
Ammónium-hidroxid /25 %-os pH=8-9-ig/	3,5 - 4,5
Mowilith DC 50	3,0
Biozid 5190 /AARQUE/	0,05

9. táblázat: Termikusan instabil puffer tartalmú kazeines alapozóval készített fénymásolópapírok kontrasztossága  $\%$  a tárolási idő függvényében.

Fénymásoló papír neve	tárolási idő /hónap/			
	gyártás után	1	3	5
Tiszazol Kék RA	74,0 $\pm$ 0,4	71,5 $\pm$ 0,4	70,5 $\pm$ 0,5	70,5 $\pm$ 0,6
Tiszazol fekete RA	72,0 $\pm$ 3,4	70,0 $\pm$ 0,4	69,5 $\pm$ 0,6	68,0 $\pm$ 0,6
Tiszazol félnedves	64,5 $\pm$ 0,5	63,0 $\pm$ 0,5	61,5 $\pm$ 0,6	61,0 $\pm$ 0,7

2.4. Új érzékenyítő és előhívó oldat összetételek  
kidolgozása a félnedves fénymásoló papirhoz

A kipróbálásra kerülő diazonium vegyületeknek a szakirodalom [9, 17, 31] alapján az alábbi feltételeket kell kielégíteni:

- kapcsolási sebessége nagy legyen,
- előhíváskor a nedvesítés hatására a diazónium vegyület ill. az azoszinezék oldódása minimális legyen /ne legyenek a másolat vonalai "diffuzak"/,
- fényérzékenysége megfelelő legyen,
- kereskedelmi forgalomban gazdaságosan beszerezhető legyen.

A fenti feltételek valamint az előkísérletek alapján a részletesebb vizsgálatokat az alábbi vegyületekre alapozva végeztem:

- a./ 4-N,N-dietyl-amino/-benzol-diazónium-  
[trikloro-cinkát] / jelzése a továbbiakban  
diazó 1/,
- b./ 4-morfolino-2,5-dietoxi-benzol-diazó-  
nium- 1/2 [tetrakloro-cinkát] / jelzése a  
továbbiakban diazó 2/,
- c./ 4-/N,N dietyl-amino/-2-klór-5-/  
4-klórfenoxi/-benzol-diazónium- 1/2  
[tetrakloro-cinkát] / jelzése a továbbiak-  
ban diazó 3/.

Ezek közül a diazó 1 jelzésű vegyület kis fény-  
érzékenységgű, a diazó 2 és 3 pedig nagy.

Az érzékenyítő oldatok összetétele a 10. táb-  
lázatban található.

A fénymásoló papirokat a 8. táblázatban szerep-  
lő alapozó diszperzióval és a 10. táblázat ér-  
zékenyítő oldatával készítettem.



10. táblázat: A félnedves fénymásolópapírok érzékenyítő oldatainak az összetétele /%/ , másolási sebessége /PM.270 típusú KALLE gyártmányú fénymásológépen/.

Vegyszer név	hagyományos érzékenyítő oldat	összetételek					
		1	2	3	4	5	6
citromsav	0,85	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
naftalin-1,3,6-triszulfon-sav							
nátrium sója	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
glicerín							3,0
alisarin irisol RL	0,02						
triethylén glikol							3,0
dextrin	0,7						
tiokarbamid		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
cink-klorid		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Mowilith DC 50		3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	2,0
saponin		0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
4-/N,N-dimetil/-amino-benzol-diazónium- [fluoro-borát]	1,3						
diazo 1		0,9		0,6			
diazo 2					1,0		4,0
diazo 3			1,7	0,8		1,3	
optimális másolási sebesség /skr/ 2,5-3,0		3,0- 3,5	4,0- 4,5	4,0- 4,5	7,0 7,5	7,0- 7,5	3,0-3,5



Kivétel a 6 sz. összetétel, mert ez pausz papir érzékenyítésére használható transzparens előállításához. Ehhez nem szükséges alapozás.

A kész fénymásoló papiroknál megvizsgáltam, hogy a rendelkezésemre álló kapcsoló vegyületekkel / $\beta$ -naftol, floroglucin, rezorcin/ a másolat színe milyen lesz. A vizsgálathoz a 11. táblázatban szereplő előhívó oldatokat használtam.

11. táblázat: Színellenőrzéshez használt előhívó oldatok összetétele /g/l/.

Vegyszer név	oldat sorszáma		
	1	2	3
nátrium-karbonát /vizmentes/	24	24	24
nátrium foszfát /vizmentes/	36	36	36
kálium-nátrium-tartarát	36	36	36
nátrium-tioszulfát /vizmentes/	16	16	16
floroglucin	8		
$\beta$ -naftol		8	
rezorcin			8

Az érzékenyítő és előhívó oldat kombinációkkal kapott másolatok szinei a 12. átblázatban találhatóak.

12. táblázat: Diazo 1, 2, 3 jelű vegyszerekkel készített fénymásoló papírok színe különböző kapcsoló vegyületekkel történő előhívás esetén.

előhívó oldat	diazónium vegyületek	diazo 1 /10/1/	diazo 2 /10/4/	diazo 3 /10/2/
$\beta$ -naftolos	/11/2/	vörös-barna	lila	piros
floroglucinos	/11/1/	sötétkék	rozsdabarna	sötétbarna
rezorcinos	/11/3/	barna	sárgásbarna	világosbarna
nagyoménys		barna	lilásbarna	vörös-barna

/zárójelben a táblázat sorszáma, törtvonal után az összetétel száma/

A 12. táblázat szineiből látható, hogy a diazo 1 jelű vegyszernél a floroglucinos és a rezorcinos előhívás megfelelő arányával /esetleg a puffer rendszer változtatásával/ a fekete szín a előállítható /a ső-

tétkék és a barna szineiből a fekete kikeverhető/.

De a diazo 1 és a diazo 3 megfelelő arányával is megkaphatjuk a fekete színt, ha floroglucinos előhivósóval dolgozunk.

A diazo 2-nél túl sok remény nem látszik a fekete szín elérésére.

A diazo 3 - a korábban említett diazo 1-el történő kombináció mellett - esetleg a puffer összetételének változtatásával adhat fekete színt /erre a floroglucinos hivósóval létrejött sötétbarna szín ad jó alapot/. Ugyanakkor a  $\beta$ -naftollal kialakuló piros szín megfelelőnek tűnik egy piros félnedves fénymásolópapir előállítására.

Ezekre a feltételezésekre építve a kísérletek során a 13. táblázatban szereplő előhívó oldat összetételek bizonyultak a legmegfelelőbbnek.

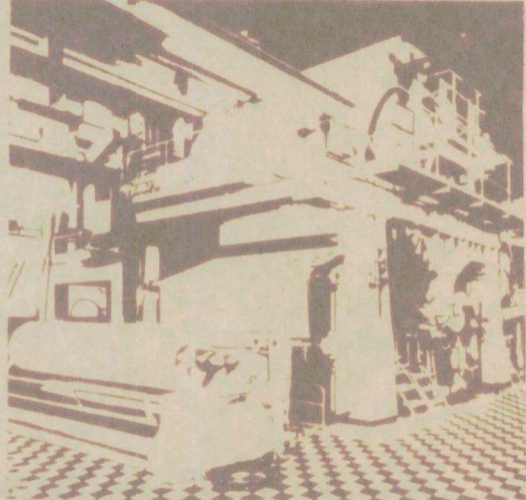
13. táblázat: Kísérleti előhívó oldatok összetétele /g/l/.

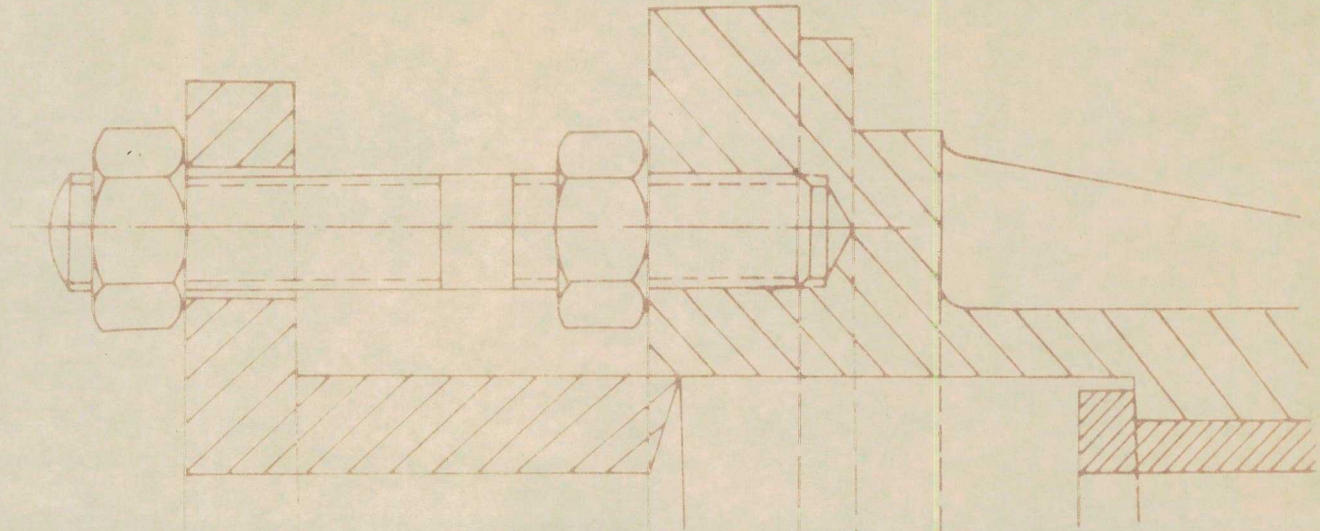
Vegyszer név	Kísérlet száma				
	1	2	3	4	5
nátrium-karbonát /vizmentes/	40	40	40	20	40
trinátrium-foszfát "	40	40	40		40
nátrium-tioszulfát "			15		20
$\beta$ -naftol			10		
floroglucin	8	7		8	15
rezorcin		3			
saponin	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
nátrium-benzoát	40	40			
nátrium-tetraborát				20	
nátrium-formiát				130	

2.4.1. A diazo 1 jelű vegyszeren alapuló érzékenyítő  
oldat összetétele

A 10. táblázat 1 sz. kísérleti érzékenyítő össze-  
tételével gyártott félnedves fénymásoló papír a  
hagyományos előhívó oldattal kontrasztos, barna  
szinű másolatot eredményez /2 sz. minta/.

2 sz. minta: Diazo 1 alapú fénymásoló papír /10.  
táblázat 1 sz. kísérlet/. Előhívása  
a hagyományos hívósóval történt.



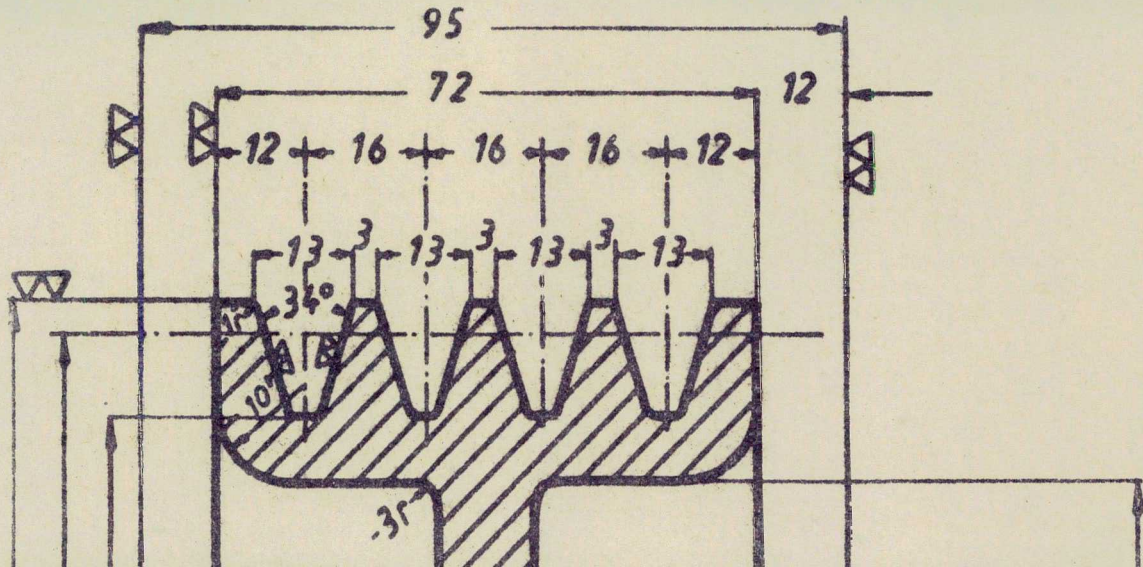


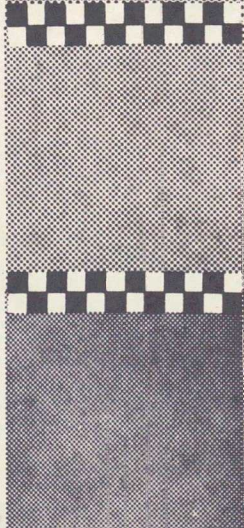
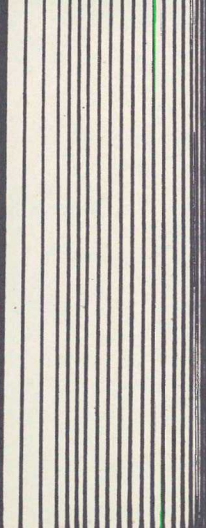
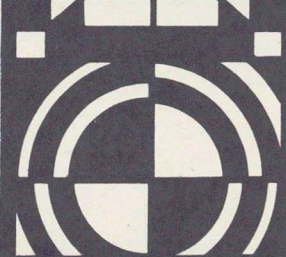


A 2 sz. mintaként bemutatott papir azért is érdemel külön említést, mert ennek a gyakorlati bevezetése volt a leggyorsabb. Ugyanis a sorozatos minőségi problémák nyomán a hazai előállító a 4/dimetil-amino/-benzol-diazónium- [fluoro-borát] gyártását beszüntette. Ennek következtében az üzem 1983 végétől áttért a 10. táblázat 1 sz. oldatával történő érzékenyítésre.

Fekete színű másolatot először a puffer rendszer változtatásával igyekeztem készíteni floroglucinos előhívó oldattal. Bár a 12. táblázat alapján erre minden esély meglevőnek látszott, a célt mégsem tudtam elérni. Ezért a rezorcin és a floroglucin megfelelő arányú keverékével próbálkoztam. Végül is a 13. táblázat 2 sz. összetétele eredményre vezetett.

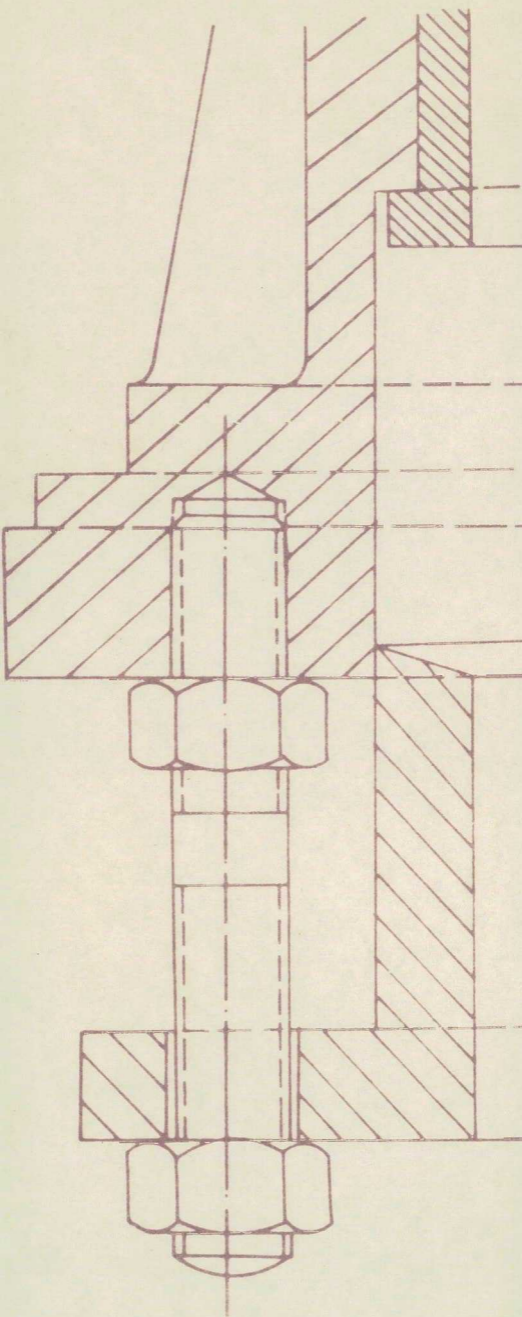
A másolat vonalai feketék, azonban az alap szürke / 3 sz. minta/.

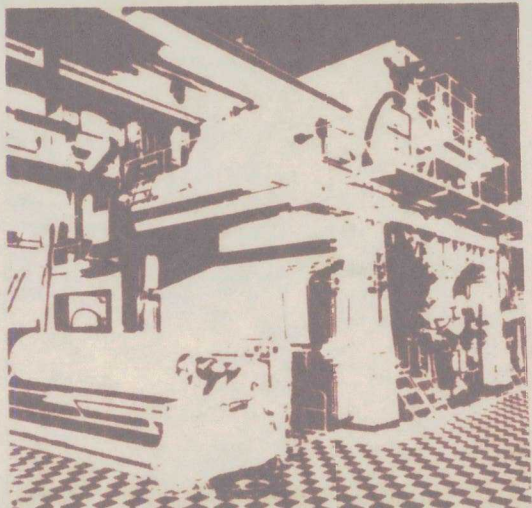




3 sz. minta: Diazo 1 alapú fénymásolópapír  
/10. táblázat 1 sz. kísérlet/ elő-  
hívása a 13. táblázat 2 sz. előhívó  
oldatával történt.

Bár a 3 sz. minta minősége lényegesen jobb az 1 sz.-  
nál, ezt az összetételt csak a napi termelési prob-  
lémák megoldására tartottam jónak /ami a 2 sz. minta  
szerinti minőségben meg is történt/. A 3 sz. minta-  
ként bemutatott fekete színű másolatot - elsősorban  
az alap szürkése miatt - nem tartottam megfelelőnek.





2.4.2. A diazo 2 jelű vegyszeren alapuló érzékenyítő  
oldat összetétele

A diazo 2 jelű vegyszer felhordási mennyiségének a változtatásával /esetleg diazo 1-el történő keverésével/ tetszőleges fényérzékenységű papírt tudtam előállítani. A fekete színt azonban sem a kapcsoló vegyületek kombinálásával /szulfonált naftol származékokkal is próbálkoztam/, sem a puffer rendszer változtatásával nem tudtam elérni.

Ellenben a hagyományos hívósóval egy kontrasztos, barna színű másolatot eredményezett a 10. táblázat 4 sz. összetételével érzékenyített papír /4 sz. minta/.

4 sz. minta: Diazo 2 alapú fénymásoló papír /10. táblázat,  
4 sz. kísérlet/, előhívása a hagyományos elő-  
hívó oldattal történt.

Miután a 4 sz. és a 2 sz. minta színe hasonló, az előző nagy, az utóbbi kis fényérzékenységű, a vevőkörünk megkedvelte a használatukat. Így gyakorlatilag 1984 óta ezt a félnedves fénymásoló papír választékot tudjuk biztosítani. Népszerűségét növelte az, hogy mind a két papírhoz ugyanaz az előhívó oldat használható.

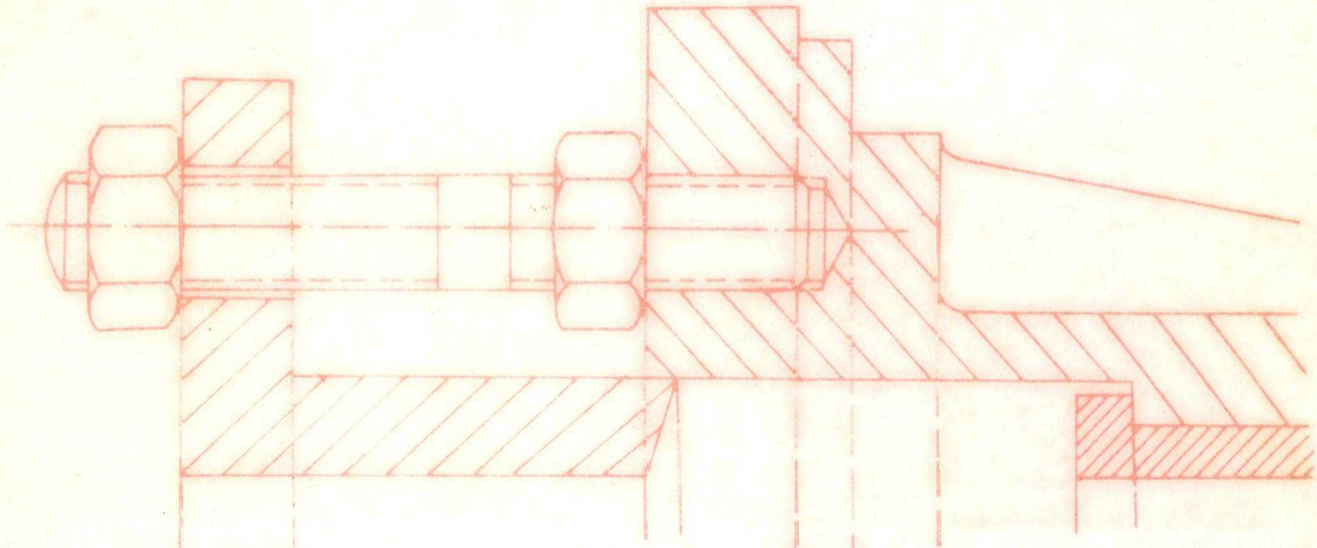
#### 2.4.3. A diazo 3 jelű vegyszeren alapuló érzékenyítő oldat összetétele

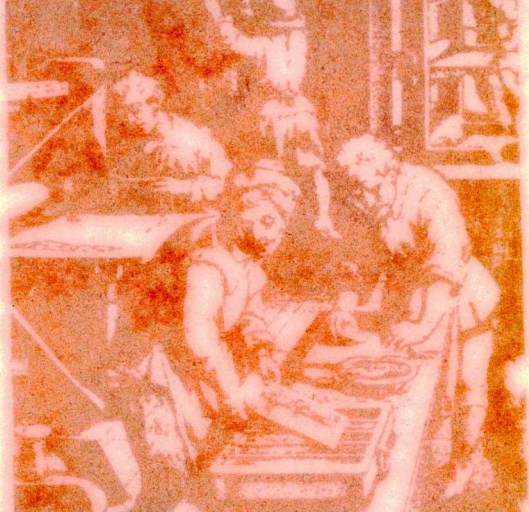
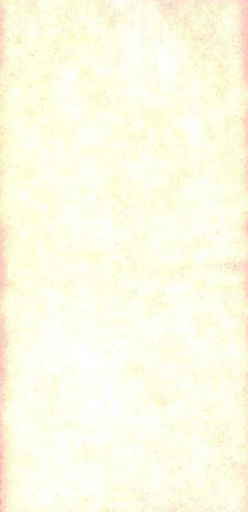
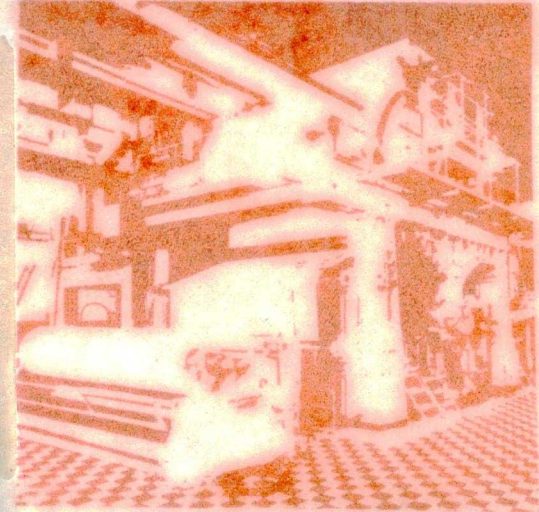
A kívánt fényérzékenységbeli és szín választékot a diazo 3 jelű vegszerrel értem el.

Ugyanis a felhordott vegyszer mennyiségének a változtatásával az optimális másolási sebesség a 4-7,5 skr intervallumban folyamatosan változtatható.

Igy a 10. táblázat 2 sz. összetétele alapján normál fényérzékenységű papír /5 sz. minta/, míg az 5 sz. összetétel alapján nagy fényérzékenységű /6 sz. minta/ állítható elő.

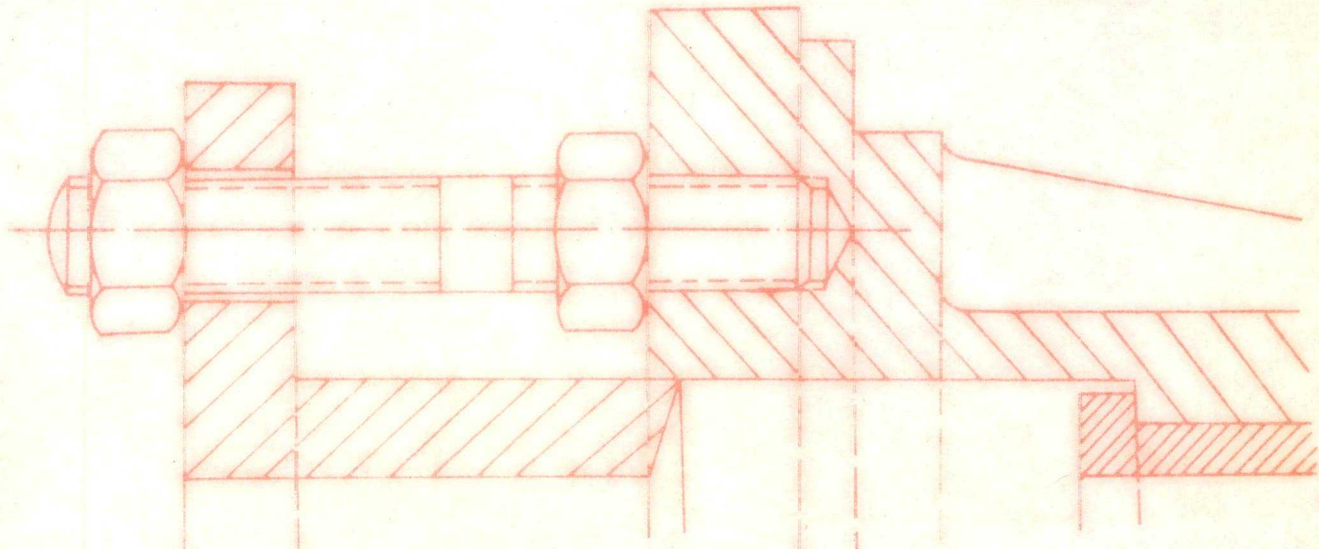


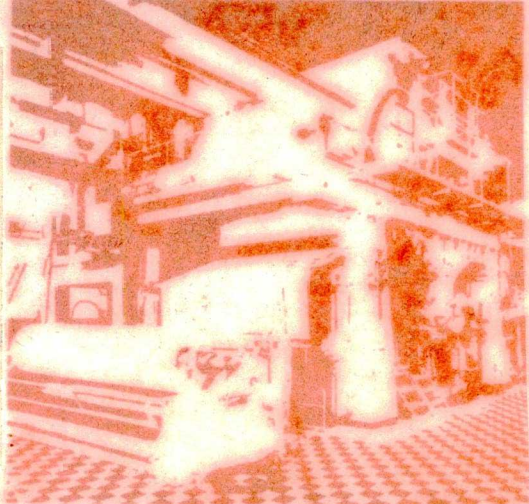




Az 5. és 6. sz. mintákból látható, hogy mindkét minta kontrasztossága azonos, a vonalak fedése között gyakorlatilag nincs különbség. A másolatok színe élénk piros, nagyon tetszetős. A 14. táblázat kontraszt értékei jó tárolhatóságot és jó minőséget jeleznek.

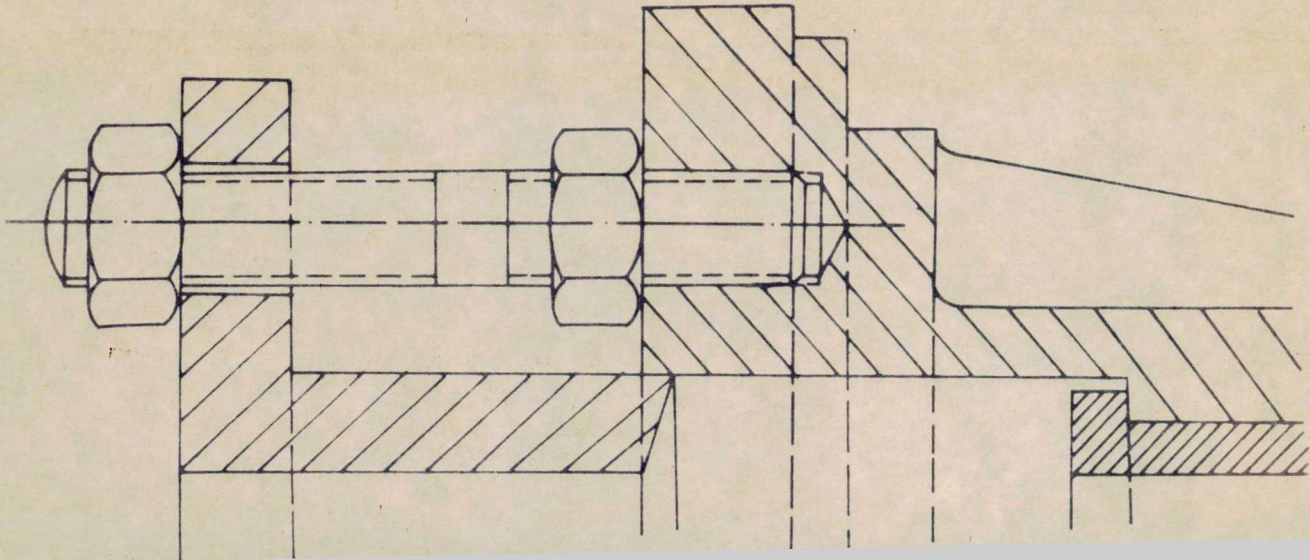
5 sz. minta: Diazo 3 alapú, normál fényérzékenysé-  
gű fénymásoló papír. Előhívása a 13.  
táblázat 3 sz. előhívó oldatával ké-  
szült.

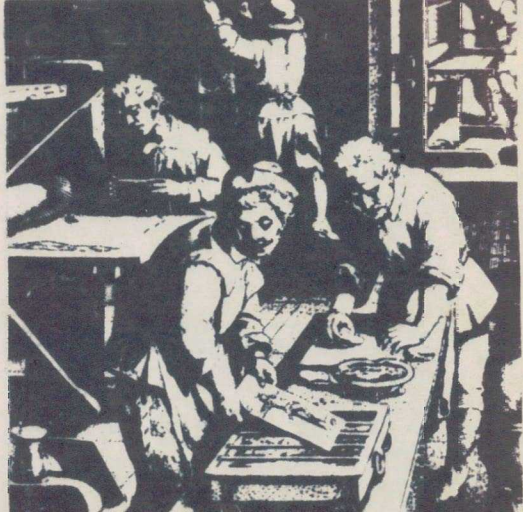
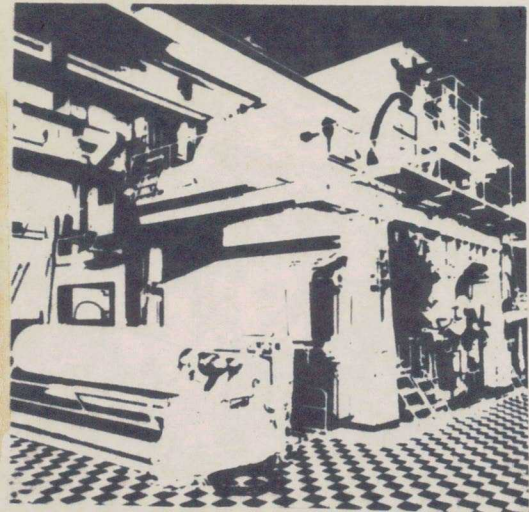




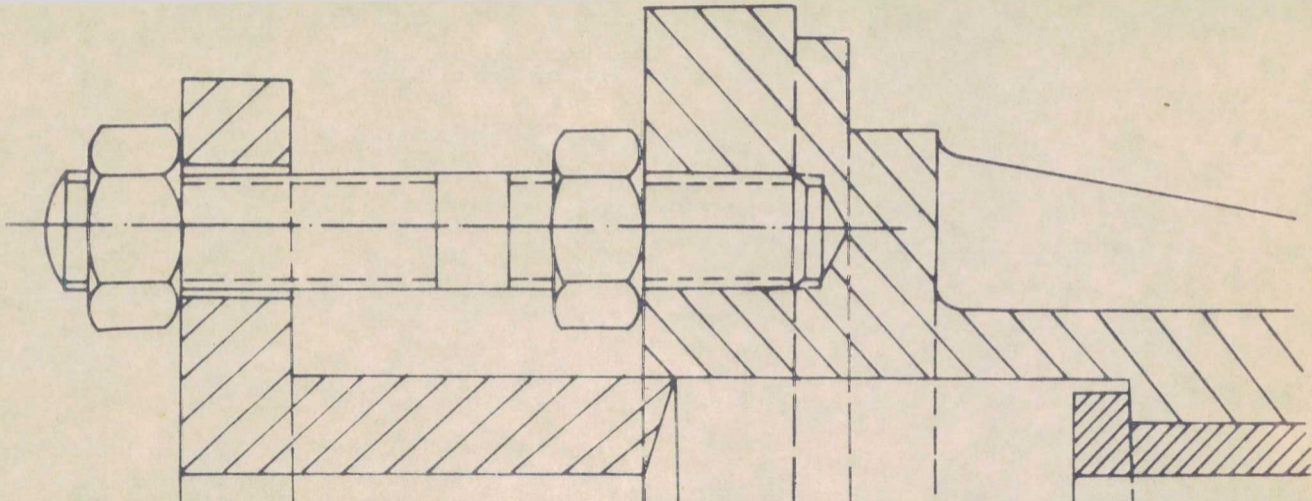
6 sz. minta: Diazo 3 alapú, nagy fényérzékenysé-  
gű fénymásoló papir. Előhívása a 13. táb-  
lázat 4 sz. előhívó oldatával történt.

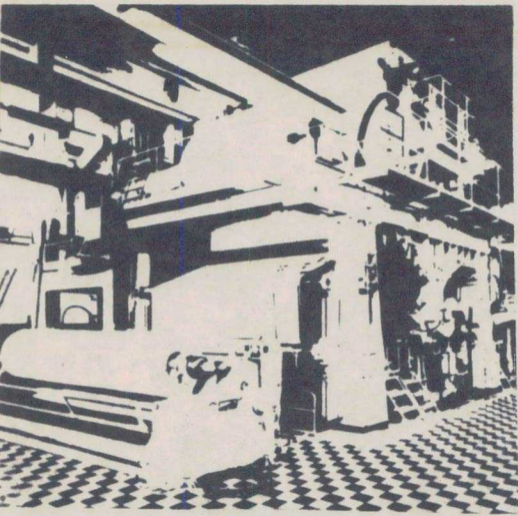
A 12. táblázat szineiből látszik, hogy a kapcsoló  
komponensek keverésével a fekete szín nem állitha-  
tó elő. A floroglucinnal keletkező sötétbarna szín  
reményt ad azonban arra, hogy ebből megfelelő puf-  
fer összetétellel a fekete szín létrejöhet. Ezt az  
eredményt a 13. táblázat 4 sz. kísérleti hívósója  
biztosította /7., 8. sz. minták/.











7 sz. minta: Diazo 3 alapú normál fényérzékenységű  
fénymásolópapír. Előhívása 4 sz. ki-  
sérleteti hívósóval történt. /13. táblázat/

8 sz. minta: Diazo 3 alapú, nagy fényérzékenységű  
fénymásolópapír. Előhívása a 4 sz. ki-  
sérleteti hívósóval történt. /13. táblázat/

A mintákból látható, hogy a másolat kontrasztos, a vonalak kontúrosak. A 7. és a 8. sz. minta között a vonalak fedésében nincs különbség.

Csak érdekességként emliten meg, hogy hasonlóan fekete színű másolat készíthető, ha az érzékenyítő oldat a diazo 1-et 0,6 %-ban, a diazo 3-at pedig 0,8 %-ban tartalmazza /10. táblázat 3 sz. összetétel/. Ekkor az 1 sz. kísérleti hívósóval fekete másolatot kapunk, mivel a diazo 1 floroglucinnal kék, a diazo 3 pedig barna színt ad /szubtraktív színkeverés/. Meg kell azonban jegyezni, hogy a másolat minősége nem éri el a 7. és a 8. sz. mintáét.

Végezetül vizsgáljuk meg a 2-8 sz. mintákban bemutatott kísérleti papirok tárolhatóságát és a gyártás gazdaságosságát.

Mindkét összehasonlítás alapja az 1 sz. mintában bemutatott hagyományos ill. a fekete félnedves fénymásoló papirnál a KALLE cég licenc ajánlatában szereplő félnedves fénymásoló papir kontraszt csökkenése és költsége.

A 10. táblázat érzékenyítő oldat összetételeiből

készített fénymásoló papírok tárolhatósága a 14. táblázatban látható.

A táblázat adataiból megállapítható, hogy a papírok 5 havi tárolása közben a kontraszcsökkenés az előírt értéken belül van.

Ha a költségeket vizsgáljuk /15. táblázat/, azt találjuk, hogy az általam kidolgozott félnedves fénymásolópapírok vegyszerköltségei alacsonyabbak a KALLE cég licenc ajánlatában szereplő költségeknél. Ez különösen igaz a piros szín esetén, hiszen az ehhez szükséges előhívó oldat vegyszerköltsége közel 10 %-a a fekete színt eredményezőének. /A költségek 1985. I. félévi árakon vannak számolva/.

#### 2.5. Félnedves transzparens fénymásolópapír érzékenyítő előhívó oldat összetételének kidolgozása

A félnedves transzparens kidolgozásánál a következő szempontokat kellett figyelembe venni:

- A vonalaknak nagy fedőképességűnek kell lenni. Ehhez sok diazonium vegyületet kell a papírra fel-

hordani. Ez pedig csak abban az esetben nem jelent alacsony másolási sebességet, ha nagy fényérzékenységi diazonium vegyületet használunk fel.

- A másolat színének barnának vagy sötétbarnának kell lenni. Ugyanis ez a szín a szem számára még elfogadható, ugyanakkor az UV sugarakat is kellően abszorbeálja /ebből a szempontból az ideális szín a sárga lenne, de ez a szem számára rendkívül fárasztó/.

Ezen szempontok alapján a 11. táblázat szerint a diazo 2 floroglucin és/vagy rezorcin tartalmú előhívó oldattal megfelelő eredményt adhat.

A kísérleti úton meghatározott érzékenyítő összetétel a 10. táblázatban /6. sz./, az előhívó oldat összetétele pedig a 13. táblázatban /5. sz./ található meg.

A transzparens papír és az arról készült másolatok kellően kontrasztosak, a vonalak kontúrosak, a színe erős /9.sz. minta/.

14. táblázat: Félnedves fénymásolópapír kontrasztváltozása /%/ az idő függvényében

Papírfajta	Hivósó	gyártás után	Tárolási idő /hónap/			
			1	3	5	
hagyományos	hagyományos	60,8 ± 0,5	58,5 ± 0,4	56,6 ± 0,5	53,3 ± 0,4	
Kalle licenc	saját	70,6 ± 0,4	68,0 ± 0,4	64,5 ± 0,5	62,9 ± 0,5	
1 sz. kísérleti	hagyományos	66,0 ± 0,4	63,6 ± 0,4	61,5 ± 0,5	60,8 ± 0,4	
4 sz. kísérleti	"	67,8 ± 0,3	65,5 ± 0,4	63,5 ± 0,4	63,8 ± 0,5	
2 sz. kísérleti	3 sz. piros	70,6 ± 0,3	67,3 ± 0,4	65,1 ± 0,4	64,2 ± 0,3	
2 sz. kísérleti	4 sz. fekete	69,5 ± 0,4	67,1 ± 0,4	64,6 ± 0,5	64,0 ± 0,5	
5 sz. kísérleti	3 sz. piros	68,8 ± 0,3	65,6 ± 0,4	63,5 ± 0,3	62,2 ± 0,4	
5 sz. kísérleti	4 sz. fekete	70,1 ± 0,4	68,3 ± 0,4	65,3 ± 0,5	63,1 ± 0,4	
Trenszparens	5 sz.					
/Kék RA-ra másolva/		62,1 ± 0,4	61,5 ± 0,4	60,8 ± 0,5	60,3 ± 0,4	
		88,3 ± 0,5	87,5 ± 0,4	86,2 ± 0,5	86,0 ± 0,4	

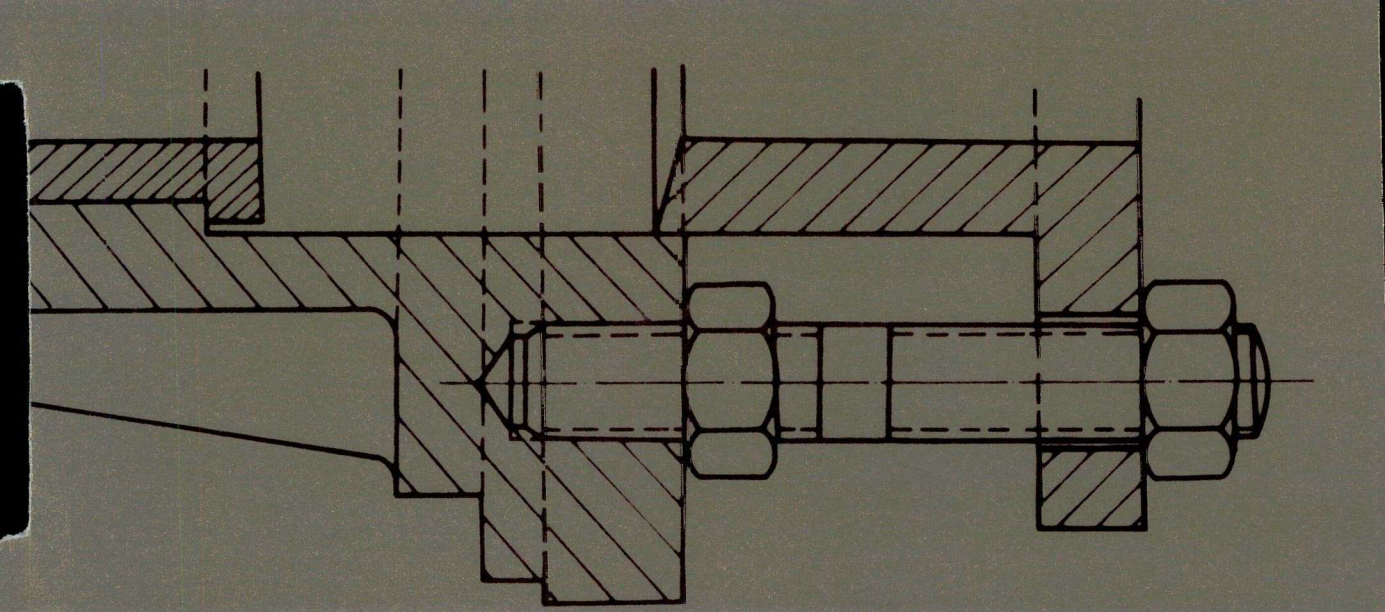
15. táblázat: Félnedves fénymásoló papírok vegyszer költségei /Ft/tonna/

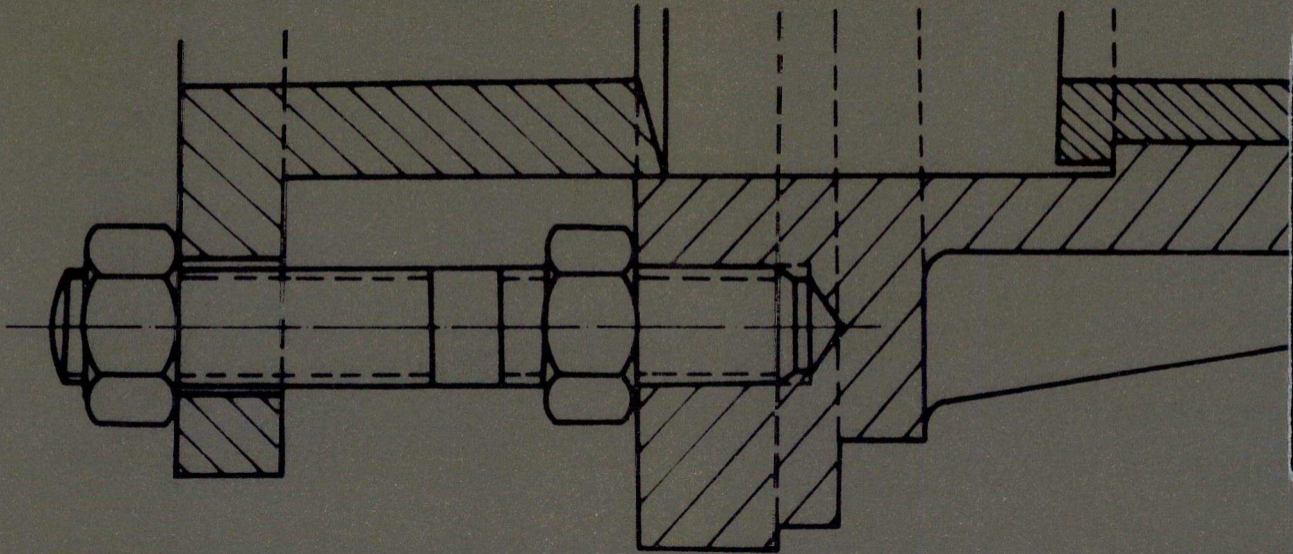
Költség	Hagyományos	KALLE licenc	1 sz.	2 sz. k i s é r l e t i	4 sz.	5 sz.
érzékenyítés	3050	12940	1623	6427	2340	5661
hagyományos	5950		5950		5950	
KALLE licenc		10785				
4 sz. /fekete/				9000		9000
3 sz. /piros/				1000		1000
összes költség	hagyományos szín 9000		7573		8290	
	piros			7427		6661
	fekete	23725		15427		14661

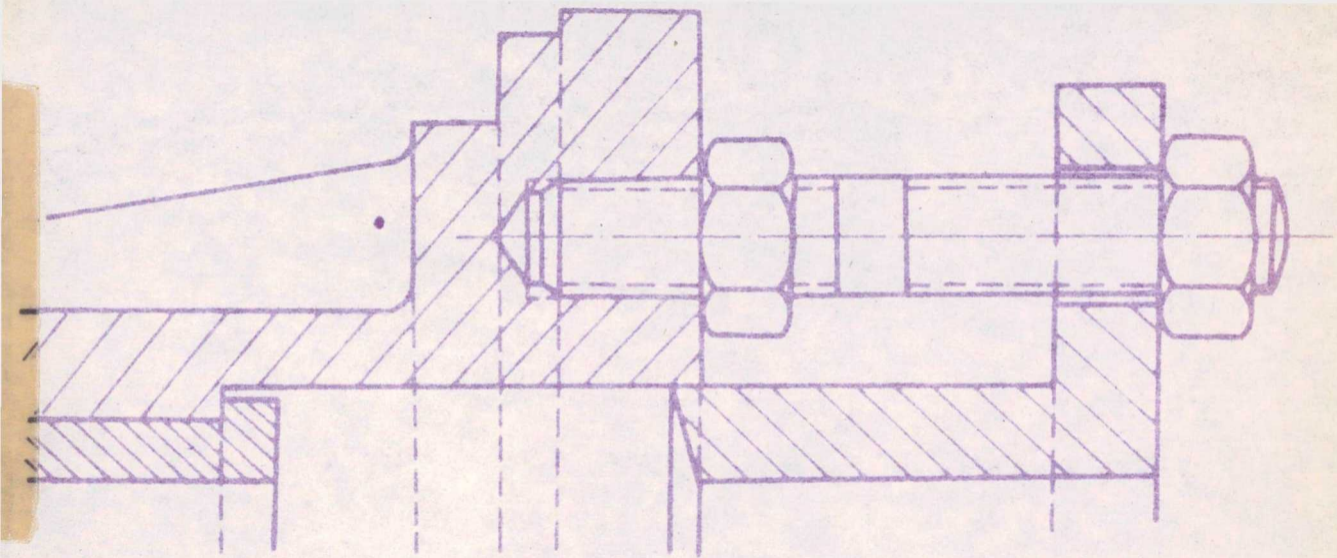
-  
75

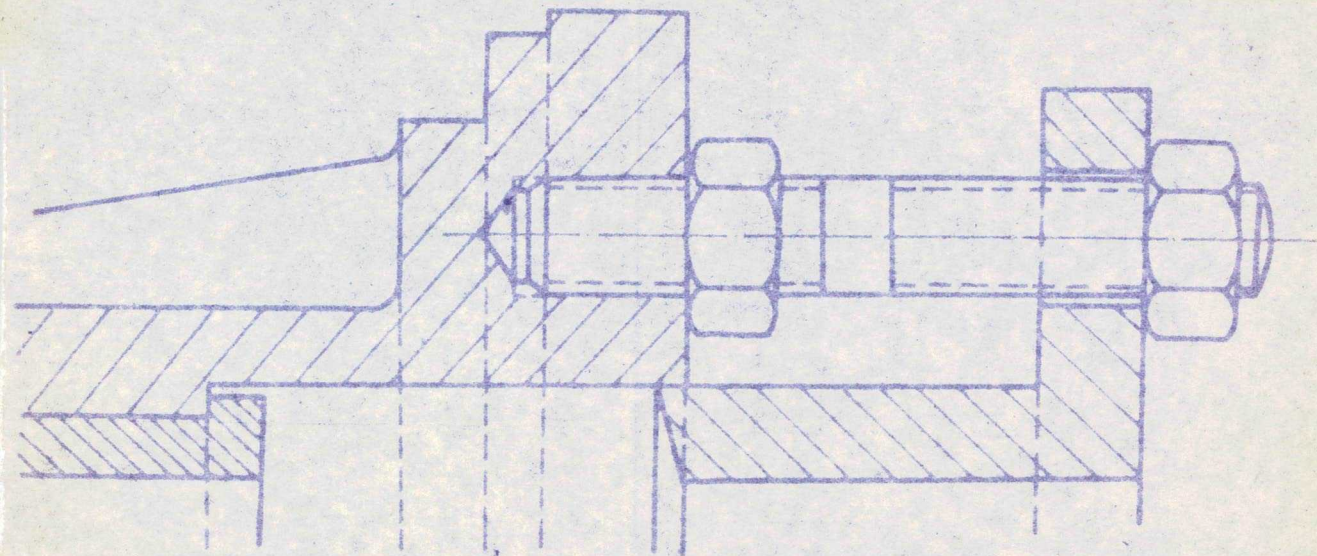












9 sz. minta: Félnedves transzparens fénymásoló papír

A papír negativuma, hogy előhíváskor /nedvesítés/ ráncolódik, mérettartása gyenge. Ez elkerülhető hidrofilizált poliészter vagy háromrétegű, poliészterrel erősített pausz /"Diamant triplex"/ felhasználásával. Sajnos a kísérletek idején ezek a hordozók nem álltak rendelkezésünkre, így nem tudtam kipróbálni egyiket sem. Az érzékenyítő oldat ismeretében a bevonásuk nem okozhat problémát, mivel ezek az anyagok jól nedvesíthetők.

### 3. Összefoglalás

A jelen dolgozatban összefoglalt fejlesztő munka során

1./ Analitikai módszert dolgoztam ki a diazónium és kapcsoló vegyületek /aromás és kondenzált aromás hidroxidok és származékaik/ tisztaságának és hatóanyagtartalmának a meghatározására.

A tisztaságellenőrzés vékonyréteg kromatográfiás vizsgálatra épül, míg a hatóanyagtartalom meghatározásának az alapja a spektrofotometria.

2./ Teljesen új felületkezelő és alapozó diszperzió összetételét dolgoztam ki, amelynek a segítségével lehetővé válik a semleges enyvezésű, kalcium-karbonát töltőanyagtartalmú alappapírok felhasználása fénymásolópapír gyártására.

Ezek az új összetételek tették lehetővé, hogy 1985. július 1-e óta a fénymásoló üzem zavartalanul, a késztermékek minőségének, tárolhatóságának romlása nélkül át tudott állni a semleges enyvezésű alappapírok felhasználására.

3./ A hagyományos félnedves fénymásoló papir színével megegyező ill. ahhoz közel álló normál fényérzékenységű fénymásoló papir bevonó oldatának összetételét dolgoztam ki. Ezen új papirok kontrasztossága jobb, használati értéke magasabb a régi papirnál.

A két új termékből 1983. óta évente kb. 250-350 ezer kg /3,5 millió m<sup>2</sup>/ fénymásolópapírt gyártunk, amely az üzem termelésének több mint a 10 %-a.

Az új papirok kontrasztossága, másolási sebessége nagyobb a réginél, előállítási költsége pedig alacsonyabb.

Ezen kívül sikerült kidolgozni egy olyan normál és nagy fényérzékenységű fénymásoló papir érzékenyítő oldatának összetételét, amelynél a másolat színe piros vagy fekete lehet az előhívó oldat összetételétől függően.

Bár ennek a fekete változata drágább a hagyományosnál, gazdaságossága mégis kitűnik ha a KALLE cég licenc ajánlatának gyártási költségével hasonlítjuk össze.

Annak az előállítási költsége ugyanis több mint másfélszerese az általam kidolgozotténak.

Ez utóbbi két papír üzemszerű gyártása még nem kezdődött meg, de az igényfelmérés után hamarosan arra is sor kerül.

- 4./ A félnedves transzparens fénymásoló papir kidolgozásával teljessé tettem a félnedves papirok választékát. Bár az igazán jó háromrétegű hordozót nem sikerült kipróbálnom, a fejlesztést mégis befejezettek tekintettem, hiszen az érzékenyítő oldat bármely hidrophil felületű hordozóra felhordható.



Irodalom

- [1] P.Griess: Ann.Chem. 106 /1858/ p.123
- [2] R.B. West: Anthony s Phot.Bull. 15 /1884/ p.335
- [3] R.B. West: Photogr.Rundschr.Mitt.21 /1885/ p. 302
- [4] D.R.P. 53 455 /1889/
- [5] D.R.P. 376 385 /1917/
- [6] Nieset et.al.: Phot.Sci.Eng. 5 /1961/ 3131
- [7] Nieset et. l.: Proc.Tech.Assoc.Graphic.Arts.  
16 /1964/ p.203
- [8] EP. 0065053 A1
- [9] Jaromir Kosar: Light Sensitiv Systems: Chemistry and  
Applications of Nonsilver Halide Photographic  
Process John Willey, New York 1965
- [10] K.I.P. Orton, F.E. Coates: J. Chem.Soc.Chim. 91  
/1907/ p.35-36
- [11] A.Seyewitz, Momier: Bull.Soc.Chim. 43 /1928/  
p. 648-654, 827-838
- [12] Ruff, Stein: Ber. 34 /1901/ p. 1668-1684
- [13] D.J. Brown: Chem.Ind. 22 /1944/ p. 146-148
- [14] Becher H.G.O.: J.Signal A.M.3 /1975/5/ p. 381-194
- [15] Pütter, R.: Angew.Chem. 63 /1951/ p. 188
- [16] Zollinger: Helv.Chim. Acta 38 /1955/ p. 1597
- [17] Deák Gy: Szerves vegyipari alapfolyamatok kézi-  
könyve. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1978

- [18] Messmer A. Szimán O.: MTA-KKKI Közlemények 4  
/1960/ p. 15
- [19] Coant, J.B., Peterson, W.B.: S.Am.Chem.Soc. 52  
/1930/ p. 1220
- [20] Peter Muller: TAPPI 48 /1965/8/ p. 55 A
- [21] Kardos György, Szép Kiss Attiláné: Kolorisztikai  
értéscitő 2 /1977/
- [22] Helyes Lászlóné, Karácsonyi Teréz: Papiripar 17  
/1973/ p. 7-11
- [23] G.N.Litvinova, A.J.Prebeneva, N.V. Makarovszkaja:  
Bumazsnaja promüslennoszty 1985/4 p.16-17
- [24] M.Sz.Fedotova, L.M. Gyeniszova: Bumazsnaja pro-  
müszlennoszty 10 /1965/
- [25] Daku Lajos, Papp János, Gál Tamás: 33/1984. sz.  
Ujítási javaslat /Szolnoki Papirgyár/
- [26] Vámos György: Papiripari ABC, Múszaki Könyvkiadó  
Budapest, 1984
- [27] Vámos György: Papiripari Kézikönyv, Múszaki Könyv-  
kiadó Budapest, 1980
- [28] M.J. Niviére: L' enduction une palette de  
techniques. Plastiques Modernes et Elastomères  
1984. szept. p. 58
- [29] Daku Lajos, Laboda Lászlóné, Muray Miklósné,  
Szilágyi Lajosné: Papiripar 29 /1985/2/ p. 59-63

- [30] Kaiser, H.: J.Anal.Chem. 209 1. /1965/
- [31] J.Marx, J.Epperlein, F.Walkow: J.Signalaufz Mater. 11 /1983/ 2, p. 83-108
- [32] 172232 sz. magyar szabadalom /1976/
- [33] M.S.Dineburg: Photosensitive Diazo Compounds and Their Uses, The Focal Press London, New York, 1969.
- [34] A. Scyewitz, Mounier: Bull. Soc.Chim. 43 /1928/ p. 648-654, 827-838