

2

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

55655

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 01.XII.1964 (P 106 510)

Pierwszeństwo: 31.XII.1963
Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 31. VIII. 1968

~~Kl. 57 b, 18/12~~

57b, 7/30

MKP G 03 c 7/30

CZYTELNIA

UKD

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

**Właściciel patentu: VEB Filmfabrik Wolfen, Wolfen (Niemiecka Repu-
blika Demokratyczna)**

Wielowarstwowy materiał do wytwarzania barwnych obrazów fotograficznych drogą barwnego wywoływania

1

Wynalazek dotyczy wielowarstwowego materiału do wytwarzania barwnych fotograficznych obrazów drogą barwnego wywoływania. Materiał ten zawiera jako składową sprzęgającą dla barwy błękitno-zielonej barwnik azowy.

Znane jest wytwarzanie barwnych obrazów w taki sposób, że składową sprzęgającą poddaje się reakcji z produktami utleniania wywoływacza stanowiącego pierwszorzędową aminę aromatyczną. Normalnie barwny obraz zestawia się z trzech podstawowych barw — żółtej, purpurowej i błękitno-zielonej i dlatego w każdej z trzech rozdzielonych warstw, które uczulone są na odpowiedni zakres widma, stosuje się inną składową sprzęgającą w celu otrzymania częściowego obrazu żółtego, purpurowego i błękitno-zielonego. Dla uzyskania częściowego obrazu błękitno-zielonego stosuje się na ogół fenole lub naftole.

W idealnym przypadku każda z trzech zasadniczych barw winna pochłaniać jedną trzecią widocznego widma świetlnego, a mianowicie żółty obraz — błękit, purpurowy obraz — zieleń i błękitno-zielony obraz — czerwień. W praktyce nigdy nie osiąga się tego w pełni i na skutek tego występują zafałszowania barw, które przez kopiowanie zostają jeszcze wzmocnione. Znane jest, że przez zastosowanie maskowania można wyłączyć szkodliwy wpływ tej ubocznej absorpcji, przy czym jednym z rodzajów tego maskowania jest tak zwane automatyczne maskowanie barw. Maskowanie pro-

2

wadzi się stosując składową sprzęgającą, która w miejscu zdolnym do sprzęgania posiada resztę dającą barwę, na przykład resztę azową i która w czasie barwnego wywoływania zostaje odszczepiona jako barwnik, przy czym jednocześnie powstaje barwnik obrazu. A więc w czasie barwnego wywoływania powstają dwa obrazy, właściwy obraz barwny i barwny obraz maskujący, przy czym właściwy obraz barwny jest negatywnym a obraz maskujący pozytywnym odbiciem fotografowanego przedmiotu. Barwa obrazu maskującego powinna być taka, aby pokrywać i kompensować uboczną absorpcję właściwego barwnika obrazu.

Przeważająca ilość znanych składników maskujących nie zawiera reszt powodujących rozpuszczalność ani utrudniających dyfuzję. Przykładowo wymienić tu można związki 1-hydroksy-2-naftanilido-4-arylazowe. Wbrew oczekiwaniom okazało się, że wyników uzyskanych z tymi substancjami nie można uzyskać w przypadku substancji, które przez wprowadzenie odpowiednich podstawników stają się rozpuszczalne w wodzie i odporne na dyfuzję. Jeśli mianowicie składową sprzęgającą zawierającą resztę utrudniającą dyfuzję podstawia się resztami azowymi, wymienionymi w literaturze patentowej, otrzymuje się barwniki, które nie nadają się do celów maskowania. Reszta azowa musi się łatwo wymieniać z resztą wywoływacza barwy. Reakcja ta nie przebiega jednak wcale lub tylko w bardzo małym stopniu z rozpuszczalnymi

i odpornymi na dyfuzję składnikami maskującymi, złożonymi ze składowych sprzęgających dla barwy błękitno-zielonej i wymienionych reszt azowych. Lepsze wyniki osiąga się, gdy w pozycji para do grupy azowej znajduje się grupa OH. Jednak w tych przypadkach działanie maskujące jest niepełne. Poza tym poprawa wymiany grupy azowej na grupę azometinową następuje z równoczesnym pogorszeniem trwałości barwnika azowego wobec stosowanych w praktyce fotograficznej kąpeli bielących.

Stwierdzono, że związek o wzorze 1 posiadający w reszcie azowej grupę OH w położeniu orto w stosunku do grupy azowej, zastosowany jako składowa sprzęgająca dla barwy błękitno-zielonej ma wszystkie pożądane właściwości.

Według wynalazku wielowarstwowy materiał do wytwarzania barwnych obrazów fotograficznych drogą barwnego wywoływania zawiera jako składową sprzęgającą dla barwy błękitno-zielonej związek o wzorze 1, w którym Y oznacza wodór, chlorowec, grupę alkilową, karboksylową, grupę sulfonową, sulfonamidową, nitrową albo acyloamidową, L oznacza grupę powodującą rozpuszczalność w wodzie, na przykład grupę karboksylową lub grupę sulfonową, D oznacza grupę alkilową o co najmniej 10 atomach węgla, a X oznacza tlen, siarkę, grupę aminową albo alkiloaminową. Związki o wzorze 1 wymieniają bardzo łatwo resztę azową tworząc barwnik azometinowy. W wielu przypadkach nie można stwierdzić różnicy w właściwościach sprzęgania składników bezbarwnych i odpowiednich składników barwnych. Tej najważniejszej właściwości nie dają żadne inne reszty azowe, również wtedy, gdy związek w położeniu para lub meta w stosunku do grupy azowej podstawiony jest grupami hydroksylowymi. Trwałość w stosunku do kąpeli bielącej jest także dobra i odpowiada wymaganiom. Barwniki azowe według wynalazku absorbują światło w zakresach, w których w sposób niepożądany absorbuje również odpowiedni barwnik błękitno-zielony. Przez to gwarantuje się maskowanie łącznej ubocznej absorpcji. A więc właściwości te w dostatecznej mierze mają tylko barwniki, podstawione w reszcie azowej grupą hydroksylową w położeniu orto do grupy azowej. Ponadto w reszcie azowej mogą występować jeszcze inne podstawniki. Wymiana grupy OH w pozycji orto na przykład na grupę alkoksylową prowadzi do otrzymania związków, które zupełnie nie nadają się do maskowania ubocznej absorpcji barwnika błękitno-zielonego, jeśli w cząsteczce zawierają resztę utrudniającą dyfuzję.

Korzystnie stosuje się barwniki azowe o wzorach 2, 3, 4, 5, 6 i 7.

Barwniki azowe stosowane według wynalazku korzystnie wytwarza się przez reakcję odpowiedniej składowej sprzęgającej z odpowiednimi związkami dwuazoniowymi i w postaci soli metali alkalicznych rozpuszcza w wodzie i wprowadza do emulsji wraz ze zwykle stosowanymi dodatkami.

Przykład. Do 1 kg emulsji bromojodosrebowej w temperaturze 38°C dodaje się kolejno: 30 ml 1% wodnego roztworu 5-metylo-7-hydroksy- 1, 3, 4-triazaindolizyny jako stabilizatora, 40 ml bromku 5,5 - dwumetylo-9-etylo-3,3'-dwukarboksyetylobenzotiokarbocyjaniny w 0,1% roztworze metanolowym, jako sensybilizatora dla barwy czerwonej, 333 ml 3% zalkalizowanego wodnego roztworu związku o wzorze 5 i 10 ml 1% wodnego roztworu środka zwilżającego.

Emulsję wylewa się w temperaturze 38°C na odpowiednie podłoże. Na tę warstwę nanosi się inne warstwy. Po naświetleniu z klinem fotometrycznym wielowarstwowy materiał traktuje się w temperaturze 20°C w ciągu siedmiu minut wywoływaczem o następującym składzie:

2,75 g siarczanu N, N-dwuetylo-p-fenyleneodwuminy,

1,2 g siarczanu hydroksyloaminy,

4,0 g substancji zmiękczającej wodę,

75 g węglanu potasowego,

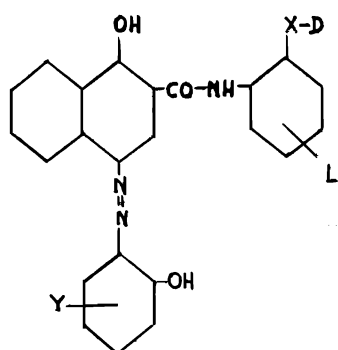
2 g siarczanu sodowego,

2,5 g bromku potasowego i uzupełnia się wodą do 1 litra.

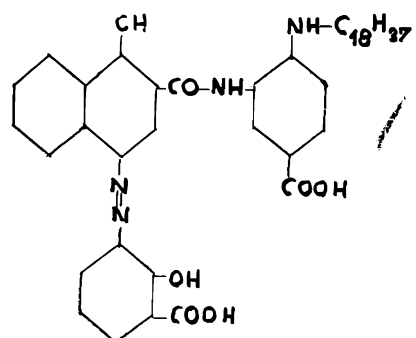
Na zakończenie w znany sposób bieli się i utrzuca. W naświetlonych i poddanych obróbce pasmach powstaje obok barwnego obrazu błękitno-zielonego również obraz maskujący czerwony do purpurowego, którego gradacja jest kontrastowa do obrazu błękitnozielonego i który kompensuje uboczną absorpcję błękitno-zielonego obrazu w czerwonej i niebieskiej części widma.

Zastrzeżenie patentowe

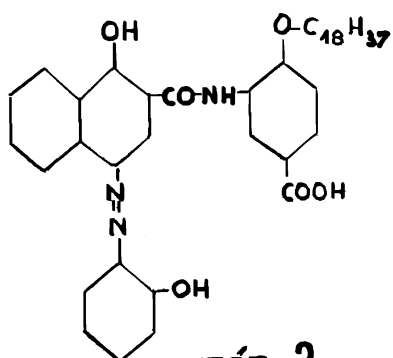
Wielowarstwowy materiał do wytwarzania barwnych obrazów fotograficznych drogą barwnego wywoływania zawierający jako składową sprzęgającą dla barwy błękitno-zielonej związek 1-hydroksy-2-naftanilido-4-arylazowy podstawiony w pierścieniu anilidowym grupami ułatwiającymi rozpuszczanie i utrudniającymi dyfuzję, **znamienny tym**, że zawiera barwnik azowy o wzorze 1, w którym Y oznacza wodór, chlorowec, grupę alkilową, karboksylową grupę sulfonową, sulfonamidową, nitrową lub acyloaminową, L oznacza grupę powodującą rozpuszczalność w wodzie, na przykład grupę karboksylową lub sulfonową. D oznacza grupę alkilową o co najmniej 10 atomach węgla, a X oznacza tlen, siarkę, grupę aminową lub alkiloaminową.



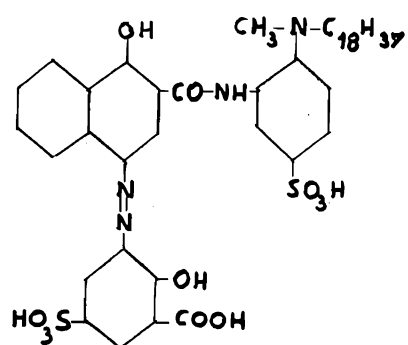
WZÓR 1



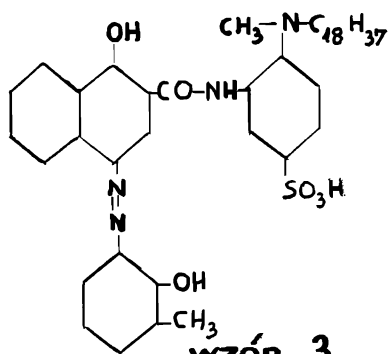
WZÓR 4



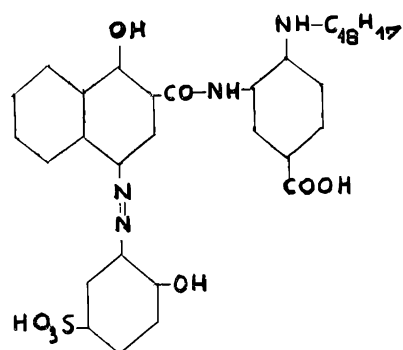
WZÓR 2



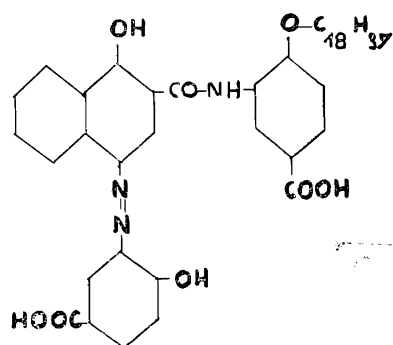
WZÓR 5



WZÓR 3



wzór 6



wzór 7