

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

55660

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 25.II.1966 (P 113 178)

Pierwszeństwo: 18.V.1965
Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 31. VIII. 1968

~~Kl. 57 b, 8/11~~

576, 7/32

MKP G 03 c 7/32

CZYTELNICIA

Urzedu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

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

Materiał wielowarstwowy do otrzymywania fotograficznych obra- zów barwnych

1

Wynalazek dotyczy otrzymywania fotograficznych obrazów barwnych za pomocą barwnego wywoływania materiału wielowarstwowego, który zawiera rozpuszczalne w wodzie i odporne na dyfuzję azowe barwne środki sprzęgające.

Jest rzeczą znaną, że trzy składowe obrazy barwne żółty, purpurowy i niebiesko-zielony materiału wielowarstwowego nie odpowiadają wymaganiom pod względem ich absorpcji światła, pochłaniając zaledwie 1/3 widma widzialnego, a mianowicie obraz żółty powinien absorbować tylko barwę niebieską, purpurowy zieloną a niebiesko-zielony tylko czerwoną. Purpurowy obraz składowy zawiera jednak jeszcze żółty obraz poboczny, a niebiesko-zielony obraz składowy nawet żółty i purpurowy obraz poboczny. Na skutek tej błędnej absorpcji barwników obrazu występują zafałszowania barwne w przebiegu kopiowania, które prowadzą do wadliwych reprodukcji barwnych. Dla purpurowego obrazu składowego można użyć jako barwnych środków sprzęgających na przykład pochodnych i pirazolonu, dla niebiesko-zielonego obrazu składowego pochodnych naftoli i fenoli, które przez odpowiednie podstawienie przeprowadza się w postać rozpuszczaną w wodzie i odporną na dyfuzję. Te niepożądane absorpcje poboczne można w znany sposób skorygować lub usunąć przez maskowanie.

Opisano liczne sposoby otrzymywania takich zamaskowań. Szczególnie korzystny jest sposób tak

2

zwanego automatycznego maskowania, które posługuje się takimi barwnymi środkami sprzęgającymi, które zawierają w miejscu podatnym na sprzęganie ugrupowanie chromoforowe, na przykład ugrupowanie azowe, które zostaje odszczepione podczas barwnego wywoływania. Z reszty środka sprzęgającego i produktu utleniania wywoływacza powstaje specyficzny barwnik obrazu. Składnik barwny, tak zwany składnik maskujący, zostaje rozłożony podczas barwnego wywoływania w oświetlonych miejscach warstwy fotograficznej w takiej samej ilości, w jakiej powstaje główny obraz barwny. Jako wynik powstają pozytywowy obraz maskowany i negatywowy obraz główny, których gradacja jest jednakowa, ale znaki przeciwstawne. Negatywowy poboczny obraz barwny zostaje uzupełniony przez pozytywowy obraz maskujący do zadymienia o stałej gęstości, które można następnie unieczynnić pod względem fotograficznym przez odpowiednie zabiegi podczas kopiowania. Barwa obrazu maskującego i pobocznego obrazu barwnego powinny być przy tym jednakowe. Ponadto reszty azowe barwnego czynnika sprzęgającego muszą być łatwo wymienialne w obecności reszty wywoływacza barwnego, to znaczy, że barwny środek sprzęgający musi posiadać znaczną zdolność do powtórnego sprzęgania. Poza tym wymaga się od nich dobrej trwałości w czasie kąpieli, szczególnie względem kąpieli bielącej.

Użycie barwnych środków sprzęgających do ma-

skowania jest już znane. Znane te środki jeśli zawierają długołańcuchowe reszty alkilowe dla zapobieżenia dyfuzji w reszcie środka sprzęgającego, w większości wypadków posiadają tylko jedną z wymaganych głównych właściwości. Albo zatem sprzęgają się dobrze, to znaczy, że dają podczas barwnego wywoływania wystarczającą ilość barwnika obrazu, jednakże są nie odporne na alkaliczne kąpiele bielące, albo też są odporne na alkaliczne kąpiele bielące, ale sprzęgają się trudno albo wcale.

Do pierwszej z wymienionych grup należą przykładowo takie barwne środki sprzęgające, które posiadają w pozycji para względem mostka azowego grupę hydroksylową albo aminową, która może być również podstawiona przez grupy alifatyczne. Do drugiej z wymienionych grup należą przykładowo także, które są podstawione w pozycji para względem mostka azowego grupami fenoksy albo alkoksy.

Wynalazek ma zatem za zadanie stworzyć takie barwne środki sprzęgające do celów maskowania, które posiadałyby nie tylko dobrą zdolność do sprzęgania, ale również dobrą odporność w zwykłe używanych fotograficznych kąpielach bielących. To zadanie rozwiązuje się w ten sposób, że stosuje się materiały wielowarstwowe z takimi rozpuszczalnymi w wodzie i odpornymi na dyfuzję azowymi barwnymi środkami sprzęgającymi dla purpury względnie dla barwy niebiesko-zielonej, które posiadają w miejscu podatnym na sprzęganie resztę azową o wzorze ogólnym 1, w którym R₁ i R₂ oznaczają: wodór, chlorowiec, grupę sulfonową, karboksylową, alkilową albo alkoksylową, R₃ — wodór, chlorowiec, grupę hydroksylową, alkilową, albo acyloaminową; R₄ — wodór albo grupę karboksylową.

Barwne środki sprzęgające dla obrazu purpurowego są typu pirazononu, a dla obrazu niebiesko-zielonego typu naftolu. Zdolność ich do rozpuszczania się w wodzie i uodpornieniu na dyfuzję osiąga się jak zwykle przez wprowadzenie właściwych podstawników.

Otrzymywanie barwnych środków sprzęgających zgodnie z wynalazkiem następuje według znanych metod, to znaczy przez dwuazowanie odpowiednich związków aminowych i przez sprzęganie tak otrzymanych związków w roztworze alkalicznym z bezbarwnymi składnikami biernymi dla purpury względnie dla barwy niebiesko-zielonej (pawiej). Barwniki azowe typu zgodnego z wynalazkiem absorbują światło w wymaganych zakresach widmowych, to oznacza zatem, że barwniki azowe wywodzące się od pirazononów absorbują w zakresie pobocznych gęstości barwnych barwników pirazononowych, a barwniki azowe wywodzące się od naftoli absorbują w zakresie pobocznych gęstości barwnych obrazu niebiesko-zielonego. Pełne maskowanie pobocznego obrazu barwnego jest w ten sposób zagwarantowane. Następnie barwniki posiadają taką właściwość, że bardzo łatwo wymieniają swoją resztę azową z utworzeniem odpowiadającego barwnika azometinowego, względnie indoanilinowego, tak że w większości wypadków nie da się zauważyć żadnej różnicy w zdolności sprzę-

gania pomiędzy bezbarwnym i barwnym środkiem sprzęgającym. Szczególnie korzystne są barwne środki sprzęgające zgodne z wynalazkiem, ponieważ są one w pełni trwałe w fotograficznych kąpielach bielących, pomimo swej dobrej zdolności sprzęgania, zwłaszcza przy wyższych wartościach pH.

Ta właściwość jest szczególnie ważna dla takich materiałów fotograficznych, przy których w przebiegu fotograficznej obróbki, całe srebro, zawarte w warstwie fotograficznej musi być przeprowadzone za pomocą kąpeli bielącej w dającą się utrwać sól srebrową, jak to ma na przykład miejsce przy pewnych materiałach odwracalnych do otrzymywania negatywów pośrednich. Ponieważ tam znajdują zastosowanie kąpiele bielące z wyższymi wartościami pH ze względu na ich lepszą użyteczność, zastosowane w tych kąpielach środki sprzęgające muszą być trwałe.

Należy jeszcze podkreślić, że wymienione korzyści można osiągnąć jedynie za pomocą barwników według wynalazku. Te zalety nie występują już przy takich barwnikach, w których połączenie sulfonamidowe obydwóch pierścieni reszty azowej jest odwrócone to znaczy, w których grupa sulfonylowa znajduje się w pozycji para względem mostka azowego. Ostatnio wspomniane barwniki azowe wykazują wprawdzie wysoką trwałość w pospolitych fotograficznych kąpielach bielących, wymieniają jednak resztę azową tylko bardzo trudno w porównaniu z resztą wywoływacza barwnego. Zgodnie z wynalazkiem można stosować przykładowo następujące barwne środki sprzęgające (wzory od 2 do 10).

Barwne środki sprzęgające mogą być rozpuszczone w wodzie jako sole sodowe i w tej postaci mogą być wprowadzone do emulsji, przy zastosowaniu zwykłych dodatków.

Przykład. Do 1 kg emulsji bromojodosrebrowej dodaje się po kolei w temperaturze 38°:

30 ml 1%-owego wodnego roztworu 5-metylo-7-hydroksy-1, 3, 4-trójazoindoliny jako stabilizatora,

40 mg środka uczulającego (sensibilizatora) na czerwień — bromku 5,5'-dwumetylo-9-etylo - 3,3' -dwukarboksyetylobenzotio-karbocyaniny w 0,1%-owym roztworze metanolowym,

333 ml 3%-owego wodno alkoholowego roztworu barwnego środka sprzęgającego nr 7 i

10 ml 1%-owego wodnego roztworu środka zwilżającego.

Emulsję tę wylewa się w temperaturze 38° na odpowiedni podkład. Na tę warstwę nanosi się następnie drugą warstwę, której emulsję sporządza się jak niżej:

30 ml 1%-owego wodnego roztworu 5-metylo-7-hydroksy-1, 3, 4-trójazoindoliny jako stabilizatora,

45 mg środka uczulającego na zieleń — 3, 3'-dwusiarczanoetylo - 5,5' - dwufenylo-9-etylo-ketokarbocyaninobetainy w 0,1%-owym roztworze metanolowym,

333 ml 3%-owego wodno-alkoholowego roztworu barwnego środka sprzęgającego nr 5 i

10 ml 1%-owego wodnego roztworu środka zwilżającego.

Na tę warstwę nalewa się następnie żółtą warstwę filtracyjną dla absorpcji niebieskiej składowej światła, która składa się albo ze srebra kolo-

idalnego albo z odpowiedniego barwnika filtracyjnego. Ponadto nalewa się warstwę emulsji czulej na światło niebieskie, która zawiera żółty środek sprzęgający.

Po naświetleniu z poza klina szarego obrabia się materiał wielowarstwowy przez 7 minut w 20°C w wywoływaczu o następującym składzie:

2,75 g siarcznanu N,N-dwuetylo-p-fenylenodwuminy,

1,2 g siarcznanu hydroksyloaminy

4 g przeciwwapniowego środka ochronnego

75 g węgla potasu

2 g siarczynu sodu

2,5 g bromku potasu

dopełnione wodą do objętości 1 litra.

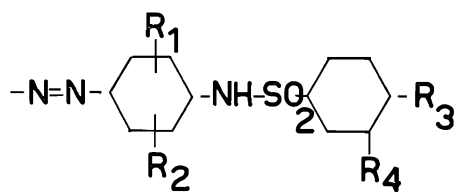
W końcu materiał wielowarstwowy bieli się i utrzuwa według zwykłych sposobów.

W naświetlonym i obrobionym materiale fotograficznym powstają wtedy w dolnej warstwie obok obrazu niebiesko-zielonego maskujący obraz o barwie purpurowej o gradacji przeciwstawnej

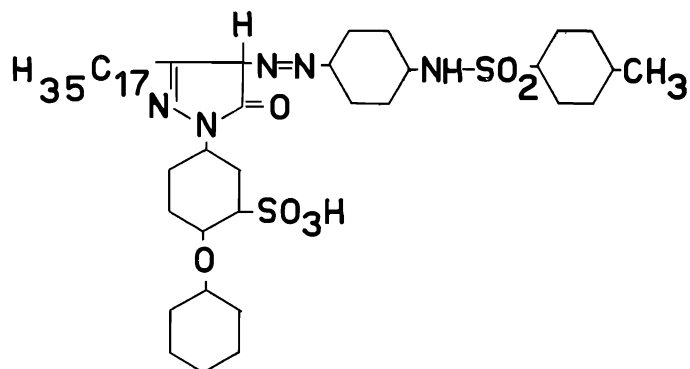
gradacji obrazu głównego, a w warstwie środkowej żółty obraz maskujący obok purpurowego obrazu barwnikowego, również o przeciwstawnej gradacji. Absorpcje poboczne obydwóch barwnych obrazów 5 głównych są w pełni usuwalne również wtedy, kiedy zastosuje się jako kąpiel bielącą kąpiel dla wyższych wartości pH, zawierającą sześciocyanożelazian (III) potasu ponieważ barwniki te, zgodnie z wynalazkiem, są trwałe również i w tym zakresie pH.

Zastrzeżenie patentowe

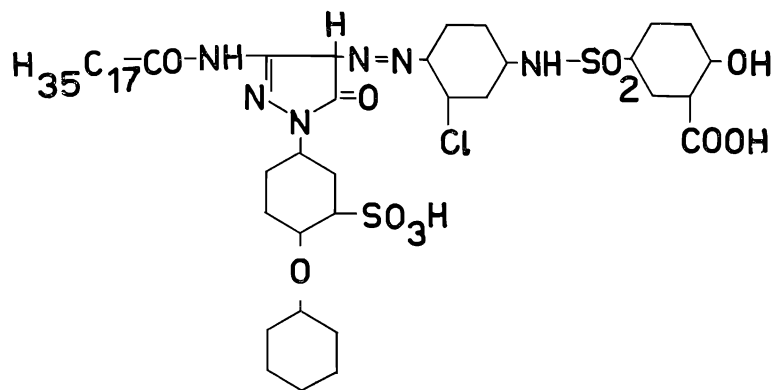
Materiał wielowarstwowy do otrzymywania fotograficznych obrazów barwnych poprzez wywoły- 15 wanie barwne, zawierający rozpuszczalne w wodzie i odporne na dyfuzję azo-podstawione barwne środki sprzęgające, **znamienny tym**, że barwny środek sprzęgający dla purpury i — albo barwny środek sprzęgający dla koloru niebiesko-zielonego posiada 20 w miejscu skłonny do sprzęgania resztę azową o wzorze ogólnym 1, gdzie R₁ i R₂ oznaczają wodór, chlorowec, grupę sulfonową, alkilową lub alkoksylową, R₃ oznacza wodór, chlorowec, grupę 25 hydroksylową, alkilową lub acyloaminową, a R₄ oznacza wodór lub grupę karboksylową.



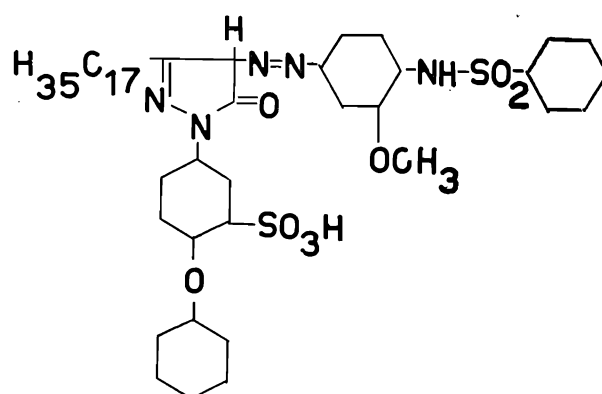
WZÓR 1



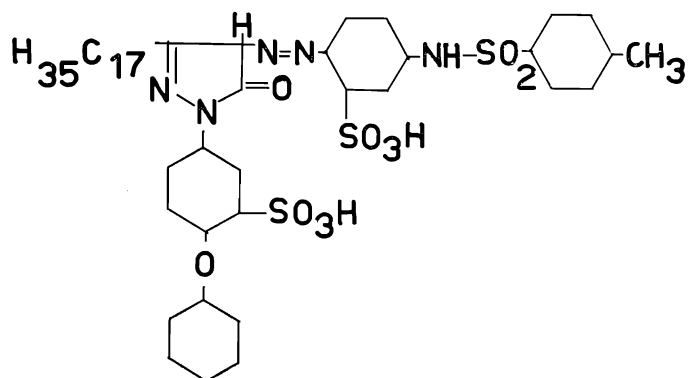
WZÓR 2



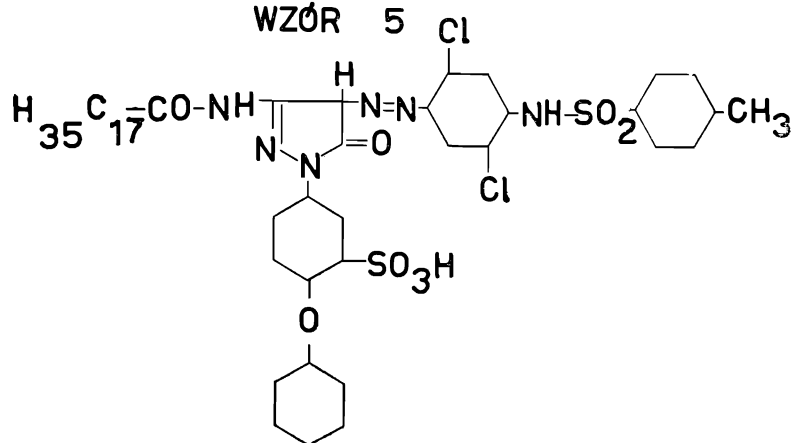
WZÓR 3



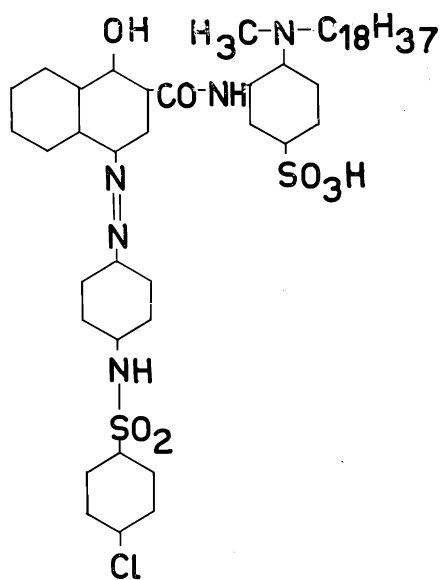
WZÓR 4



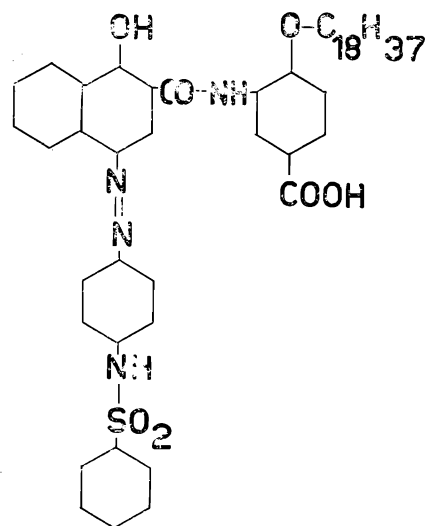
WZÓR 5



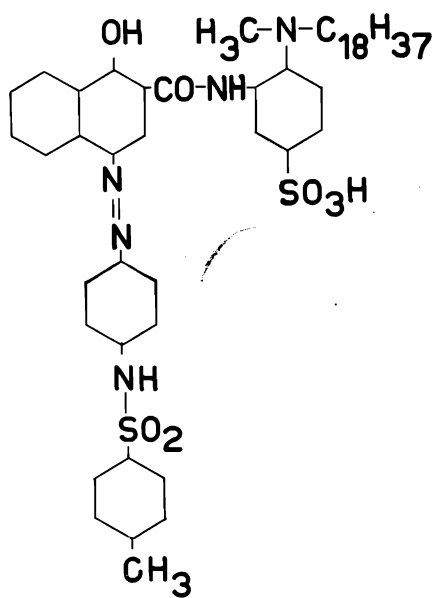
WZÓR 6



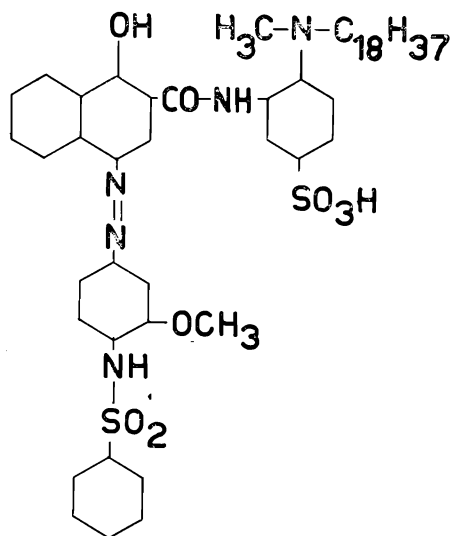
WZÓR 7



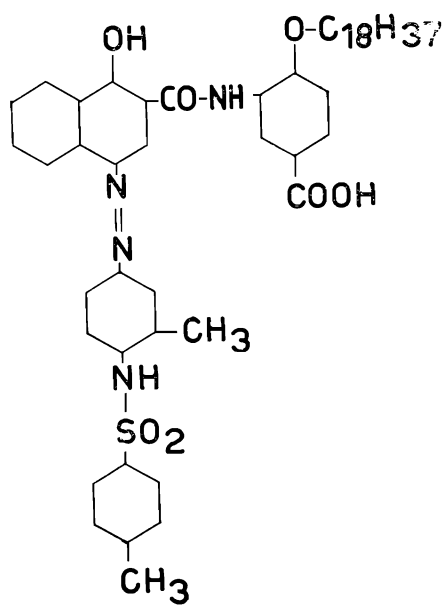
WZÓR 9



WZÓR 8



WZÓR 10



WZÓR 11