



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217544

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

G 03 C 7/30

(22) Přihlášeno 18 05 81
(21) (PV 3653-81)

(40) Zveřejněno 26 03 82

(45) Vydáno 15 02 85

(75)
Autor vynálezu

HORYNA JAROSLAV ing., CHMÁTAL VLADIMÍR RNDr. CSc., PARDUBICE,
GORGOŇ OLDŘICH ing., PRAHA, ŽIVANSKÝ JOSEF, ČESKÝ BROD

(54) Fotografické vyvolávací substance a způsob jejich výroby

Vynález se týká fotografických vyvolávacích substancí připravených ze směsi N-alkyl- a N,N-dialkylanilinů s molovým poměrem 1:1 až 1:0,03 a hydroxyalkylačních činidel.

Použití těchto substancí se předpokládá převážně pro barevnou fotografii. Nové komponenty vykazují oproti dosud používaným nižší toxicitu při zachování brilance odstínů.

Vynález se týká nových fotografických vyvolávacích substancí a způsobu jejich výroby.

Vyvolávací substance založené na alkylderivátech p-fenylendiaminu jsou převážně používány v oboru barevné fotografie. Tak se např. používá N,N-dietyl-p-fenylendiamin, resp. jeho soli, nebo N-etyl-N-hydroxyetyl-p-fenylendiamin a jeho soli, a v patentové literatuře je chráněna celá řada obdobných chemických sloučenin.

Ač se dosud tyto vyvolávací substance používaly individuálně a v poměrně velmi čistém stavu, byla jejich praktická aplikace spojena s některými potížemi. Tak např. N,N-dietyl-p-fenylendiamin vyvolával barevné materiály v brilantních odstínech, ale vyznačoval se poměrně značnou toxicitou; použitím N-etyl-N-hydroxyetyl-p-fenylendiaminu byla sice snížena toxicita vývojek, ale poněkud se zhoršila brilance barevných odstínů.

Vedle těchto aplikačních problémů je použití zmíněných čistých alkylovaných p-fenylendiaminů spojeno i se značnými náklady na jejich výrobu a ekonomicky nepříznivě ovlivňuje i zpracovávání fotografických materiálů. Také nízká produktivita práce a závadná, těžko kontrolovatelná hygiena ve výrobě pro přípravu čistých polotovarů i konečných produktů - jako relativně nízkotonážních chemických specialit je zdrojem řady potíží.

Explozivně se rozvíjející obor barevné fotografie si vynucuje racionalizační opatření v této oblasti fotografické chemie při zachování technických parametrů vývojek.

Výše uvedené nevýhody nemají fotografické vyvolávací substance podle vynálezu, jejichž podstata spočívá v tom, že se skládají z komponenty A, definované obecným vzorcem I



kde symboly X a Y představují alkyly C_1 až C_4 buď shodné, nebo rozdílné, Z značí HCl, H_2SO_4 , nebo $\frac{1}{2}H_2SO_4$, a komponenty B, definované obecným vzorcem II



kde X a Z mají výše uvedený význam a U značí hydroxyalkyl s počtem uhlíků C_1 až C_4 , přičemž molový poměr A:B se pohybuje v rozmezí 1:1 až 1:0,03.

Jako směsi lze např. použít: N,N-dimetyl-p-fenylendiamin a N-metyl-N-hydroxyetyl-p-fenylendiamin nebo N,N-dietyl-p-fenylendiamin a N-etyl-N-hydroxyetyl-p-fenylendiamin nebo N,N-dietyl-p-fenylendiamin a N-etyl-N-hydroxypropyl-p-fenylendiamin nebo N,N-di-n-butyl-p-fenylendiamin a N-butyl-N-hydroxyetyl-p-fenylendiamin nebo N,N-di-sec-butyl-p-fenylendiamin a N-sec-butyl-N-hydroxyetyl-p-fenylendiamin a další kombinace, vše ve formě solí, stálých při skladování

Výše uvedené vyvolávací substance se podle vynálezu vyrobí tak, že se na směs N-alkyl- a N,N-dialkylanilinu s molovým poměrem 1:1 až 1:0,03 působí hydroxyalkylačními činidly, s výhodou etylenoxidem, etylenchlorhydrinem, propylenoxidem nebo propylenchlorhydrinem, načež se provede nitrosace, redukce nitroskupiny na aminoskupinu a izolace směsi N-alkyl-N-hydroxyalkyl- a N,N-dialkyl-p-fenylendiaminů ve formě solí s některou z minerálních kyselin.

Výhodou chráněných fotografických vyvolávacích substancí je to, že nejsou tak toxické jako např. individuálně používaný N,N-dialkyl-p-fenylendiamin, ale přitom zachovávají brillanci vyvolaných barevných odstínů pro zpracování fotomateriálů.

Další významnou výhodou chráněných vyvolávacích substancí jsou možnosti podstatně snadnější výroby nových směsných vyvolávacích substancí, jež vedou k výraznému zlevnění vývoje a celého vyvolávacího procesu.

Tak lze např. použít směs N-etyl- a N,N-dietylanilinu po alkylaci anilinu etanolem, na tuto směs působit etylenoxidem nebo etylenchlorhydrinem, načež se do vzniklé směsi, obsahující N-etyl-hydroxyetylanilin a N,N-dietylanilin, zavede aminoskupina prostřednictvím nitrosace a redukce. Obdobně lze zpracovávat směsi získané alkylací anilinu dietylsulfátem, dimetylsulfátem, n-propanolem, n-butanolem apod.

Níže uvedený příklad ilustruje provedení podle vynálezu.

P ř í k l a d

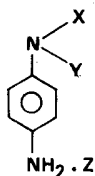
Směs 438 g N-etyl-N-hydroxyetylanilinu (2,65 molu) a 131 g N,N-dietylanilinu získané působením etylenoxidu za zvýšeného tlaku na směs N-etyl- a N,N-dietylanilinu (z alkylace anilinu etylalkoholem katalyzované kyselinou sírovou a destilačně zbavené nezreagovaného anilinu) se smísí s 1 300 ml koncentrované kyseliny solné a ke směsi ochlazené na 0 °C se za intenzivního míchání postupně přidává roztok, připravený z 263 g dusitanu sodného a 350 ml vody.

Po skončené nitrosaci se reakční směs vpouští slabým proudem do suspenze 1 400 g práškovitého železa v 75 ml koncentrované kyseliny solné. Po redukci se přidá 1 l vody a přidávkou kalcinované sody se pH směsi upraví na 6,5 až 7. Potom se přidá směs benzenu (2 l) a butanolu (0,75 l), p-fenylendiaminové deriváty se - jako báze - třepáním vyextrahují do rozpouštědel, oddělí, po vysušení potaší se oddestiluje benzen i butanol, destilační zbytek se rozpustí ve 4 l bezvodého etanolu a přidáním 360 g 96% kyseliny sírové se srazí směs N,N-dietyl-p-fenylendiaminu a N-etyl-N-hydroxyetyl-p-fenylendiaminu ve formě surových kyselých sulfátů.

Výtěžek činí 82 % teorie na nasazené N,N-dietyl- a N-etyl-N-hydroxyetylaniliny. Čistší produkt se získá tak, že se u výše popsaného postupu po extrakci a oddestilování benzenu s butanolem provede vakuová destilace destilačního zbytku (při 2,67 kPa) a jímá se frakce v rozmezí 160 až 210 °C. Destilát se rozpustí ve 4 l bezvodého etanolu a srazí 360 g 96% H₂SO₄. Výtěžek vyvolávacích substancí je o 5 % nižší než při přímé izolaci sulfátů.

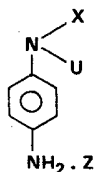
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Fotografické vyvolávací substance, vyznačené tím, že se skládají z komponenty A, definované obecným vzorcem I



(I)

kde symboly X a Y představují alkyly C₁ až C₄ buď shodné, nebo rozdílné, Z značí HCl, H₂SO₄ nebo $\frac{1}{2}$ H₂SO₄, a komponenty B, definované obecným vzorcem II



(II)

kde X a Z mají výše uvedený význam a U značí hydroxyalkyl s počtem uhlíků C_1 až C_4 , přičemž molový poměr A:B se pohybuje v rozmezí 1:1 až 1:0,03.

2. Způsob výroby vyvolávacích substancí podle bodu 1, vyznačený tím, že se na směsi N-alkyl- a N,N-dialkylanilinů s molovým poměrem 1:1 až 1:0,03 působí hydroxyalkylačními činidly, s výhodou etylenoxidem, etylenchlorhydrinem, propylenoxidem nebo propylenchlorhydrinem, načež se provede nitrosace, redukce nitrososkupiny na aminoskupinu a izolace směsi N-alkyl-N-hydroxyalkyl- a N,N-dialkyl-p-fenylendiaminů ve formě solí s některou z minerálních kyselin.