



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1671663** **A1**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГИИТ СССР

(51) **S** C 07 D 417/12, 403/12,
G 03 C 1/34, (C 07 D 417/12, 403/12,
235:28, 249:08, 277:70)

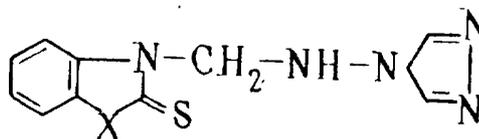
ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4720342/04
(22) 17.07.89
(46) 23.08.91. Бюл. № 31
(71) Казанский научно-исследовательский технологический и проектный институт химико-фотографической промышленности

(72) И.А. Швинк, И.П. Сотникова, Н.М. Исмагилова, Н.Г. Хрявина, С.Г. Фатанянц и Н.А. Передреева
(53) 547.781.785.07 (088.8)
(56) Патент Англии № 2153101, кл. J 0 C 1/34, 1985.

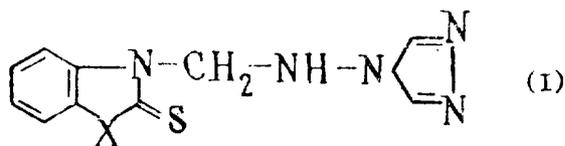
(54) 1-(1,2,4-ТРИАЗОЛИЛ-4-АМИНОМЕТИЛЕН)-БЕНЗАЗОЛТИОНЫ-2 В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ НЕГАТИВНЫХ ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
(57) Изобретение относится к гетероциклическим соединениям, в частности

к 1-(1,2,4-триазолил-4-аминометилен)-бензазолтионам-2-общей формулы I.



где Ia X - S, 1б X - NH, которые используют в качестве стабилизаторов негативных галогенсеребряных фотографических материалов. Цель - выявление соединений, обладающих полезными свойствами. Получение ведут реакцией 4-амино-1,2,4-триазола с формальдегидом и меркаптобензотиазолом или 2-меркаптобензотиазолом. Выход, % т.пл., °С, бруто-ф-ла: для соединения Ia: 40-50, 153-155, C₁₀H₉N₅S₂; для соединения 1б: 60, 192-194, C₁₀H₈N₆S. 2 табл.

Изобретение относится к фотографии, в частности к новым химическим соединениям 1-(1,2,4-триазолил-4-аминометилен)-бензазолтионам формулы



где X - S (Ia) или NH (1б), в качестве стабилизаторов негативных галогенсеребряных фотографических материалов, и может быть использовано в химико-фотографической промышленности.

Целью изобретения является изыскание новых соединений в ряду бензазолтионов, обеспечивающих получение фотоматериалов с улучшенными фотографическими характеристиками (светочувствительностью и плотностью вуали) в процессе хранения.

Пример 1. К 5 мл (0,05 моль) 30%-ного водного раствора формальдегида, охлажденного до 0°C, постепенно прибавляют 0,06 моль 4-амино-1,2,4-триазола в 3 мл воды и затем при перемешивании прикапывают 0,05 моль 2-меркаптобензотиазола в 100 мл смеси ацетон - этиловый спирт (1:1). Далее смесь нагревают на во-

(19) **SU** (11) **1671663** **A1**

дяной бане при 60°C в течение 3 ч. Раствор отфильтровывают от мути и испаряют досуха. Осадок кристаллизуют из 20 мл диметилформамида. Выпадают мелкие желтые кристаллы. Выход 40-50%, т.пл. 153-155°C.

Найдено, %: N 26,90, 27,01; S 23,83, 24,01.

$C_{10}H_9N_5S_2$ 1-(1,2,4-триазолил-4-аминометилен)-бензтриазолтион-2 (Ia).

Вычислено, %: N 26,61; S 24,33.

В ИК-спектре продукта (в вазелине) имеется интенсивная полоса поглощения в области 1370 cm^{-1} , характерная для валентных колебаний C=S, а также в области 1000-1300 cm^{-1} , обусловленная наличием C-N и NH-группировок, и в области 3100-3180 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям C-H.

Пример 2. Отличается от примера 1 тем, что вместо 2-меркаптобензтриазола применяют 2-меркаптобензимидазол в 200 мл смеси ацетон-этиловый спирт (1:1). Осадок кристаллизуют из 100 мл этилового спирта. Получают белый кристаллический продукт. Выход 60%, т.пл. 192-194°C.

Найдено, %: C 48,89, 48,63; N 3,80, 3,92; S 13,06, 13,04.

$C_{10}H_8N_6S$ 1-(1,2,4-триазолил-4-аминометилен)-бензимидазолтион-2 (Iб).

Вычислено, %: C 49,13, N 3,27; S 13,11.

Изучение стабилизирующего действия соединений формулы (I) проводится при подготовке эмульсии к поливу следующим образом.

В расплавленную фотографическую негативную эмульсию вводят добавки полива: антиоксидант - пирокатехин; спектральный сенситизатор - 3,1'-диэтил-5-окси-6'-метилтриа-2'-хиноцианин-п-толуолсульфонат (краситель Б) или спектральный сенситизатор - пиридиновую соль 3,3'-ди-γ-сульфо-пропил-9-этил-4,5,4',5'-добензотиакарбоцианинбетаина (краситель А), смачиватель СВ-133 - калиевую соль продукта конденсации 1 моль октаглицерида 2-этилгексинилантарной кислоты с 2 моль 2-этилгексинилантарного ангидрида; дубитель - уксуснокислый хром и в качестве стабилизатора вводят соединение (Ia или б) в количестве (0,5-3) · 10⁻⁴ моль/моль AgHal.

Вещества, используемые при подготовке эмульсии к поливу, являются промышленно-освоенными соединениями.

Эмульсию наносят на триацетатную основу (ОТБ-14). Фотографические показатели определяют через 24 ч и затем через каждые 3 мес в процессе хранения фотослоев в течение года при 20±2°C и влажности φ = 50-65%.

Приведенные примеры иллюстрируют использование 1-(1,2,4-триазолил-4-аминометилен)-бензтриазолтион-2 формулы (I) в качестве стабилизаторов негативного галогенсеребряного фотографического материала.

Пример 3. Используют стандартную эмульсию для рентгеновских и флюорографических медицинских пленок.

Готовая эмульсия имеет следующие физико-химические показатели: pH 6,8-7,0, рВг 2,45-2,6, содержание иодида серебра от общего содержания галогенидов серебра 3,08 моль %, концентрация желатина в готовой эмульсии 12,2%, содержание серебра в пересчете на металлическое в 1 кг эмульсии 62,99±2 г, средний размер кристаллов $\bar{d} = 0,6-0,8$ мкм.

Подготовку эмульсии к поливу и полив проводят следующим образом: эмульсию шавят при 40±1°C и при плавлении и перемешивании вводят пирокатехин (в виде 1%-ного спиртового раствора) в количестве 1,3 · 10⁻³ моль/моль AgHal, стабилизатор (Ia) в виде 0,004 м спиртового раствора в количестве 5,3 · 10⁻⁴ моль/моль AgHal. При 39±1°C в эмульсию вводят краситель А в виде 0,1%-ного спиртового раствора в количестве 1,6 · 10⁻⁵ моль/моль AgHal, через 10 мин вводят смачиватель СВ-133 в виде 0,125 М водного раствора в количестве 0,7 × 10⁻² моль/моль AgHal, затем дубитель - уксуснокислый хром в виде 5%-ного водного раствора в количестве 5 · 10⁻³ моль/моль AgHal и добавляют дистиллированную воду в количестве, необходимом для достижения вязкости эмульсии с добавками 8-9 МПа. Все добавки вводят при тщательном перемешивании. После 30-минутного выстаивания перед поливом эмульсию фильтруют и наносят на подложку (ОТБ-14).

Фотографические показатели определяют на сенситометре ФСП-41 при цветовой температуре источника света 5000 К. Для определения свето-

чувствительности пленки экспонируют 0,05 с за нейтральным серым, красным (ЖС-14) и желтым (ЖС-18) светофильтрами. Сенситограммы проявляют 6 или 8 мин в метолгидрохиноновом проявителе УП-2, фиксируют. Оптические плотности измеряют с помощью денситометра ДФЗ-10 или ему подобном.

Примеры 4-8. Проводят по примеру 3, отличие состоит в том, что в качестве стабилизатора вводят:

пример 4 - соединение (Ia) в количестве $7 \cdot 10^{-4}$ моль/моль AgNaI ;

пример 5 - соединение (Ia) в количестве $3 \cdot 10^{-4}$ моль/моль AgNaI ;

пример 6 - соединение (Iб) в количестве $2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/моль AgNaI ;

пример 7 - соединение (Iб) в количестве $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/моль AgNaI ;

пример 8 - соединение (Iб) в количестве $5,3 \cdot 10^{-4}$ моль/моль AgNaI ;

пример 9 (известное соединение) - вместо стабилизатора (I) вводят 1-бензилбензтриазолтион-2 в количестве $7 \cdot 10^{-4}$ моль/моль AgNaI в виде 0,004 М спиртового раствора.

Примеры 10-15. Проводят по примеру 3, отличие состоит в том, что в качестве спектрального сенсбилизатора вместо красителя А применяют краситель Б в количестве $2,3 \times 10^{-5}$ моль/моль AgNaI в виде 0,1%-ного спиртового раствора, а в качестве стабилизатора вводят смачиватель в виде 0,0004 М спиртового раствора:

пример 10 - соединение (Ia) в количестве $0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/моль AgNaI ;

пример 11 - соединение (Ia) в количестве $0,7 \cdot 10^{-4}$ моль/моль AgNaI ;

пример 12 - соединение (Ia) в количестве $0,8 \cdot 10^{-4}$ моль/моль AgNaI ;

пример 13 - соединение (Ia) в количестве $0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/моль AgNaI ;

пример 14 - соединение (Iб) в количестве $0,7 \cdot 10^{-4}$ моль/моль AgNaI ;

пример 15 - соединение (Iб) в количестве $0,8 \cdot 10^{-4}$ моль/моль ANaI .

Пример 16 (известное соединение). Проводят по примеру 3, но вместо стабилизатора (I) вводят 1-бензилбензтриазолтион-2 в количестве $0,7 \cdot 10^{-4}$ моль/моль AgNaI в виде 0,0004 М спиртового раствора, а в качестве спектрального сенсбилизатора вместо красителя А применяют краситель Б в количестве $2,3 \cdot 10^{-5}$ моль/моль AgNaI в виде 0,1%-ного спиртового раствора.

Результаты испытаний примеров 1-16 приведены в табл.1.

Из табл.1 следует, что при использовании в качестве стабилизаторов соединений формулы (I) ($X = S, NH$), образцы фотоматериала, сенсбилизированного как пан-, так и ортохроматическим красителем, превосходят в процессе хранения их (12 мес) в естественных условиях показатели по светочувствительности и вуали образцов, изготовленных по известному способу и содержащих 1-бензилбензтриазолтион-2.

Введение соединений формулы (I) в количествах ниже оптимального не дает улучшения фотографических характеристик, а введение в количествах превышающих оптимальные, приводит к падению светочувствительности.

Предлагаемые соединения доступны, синтез их прост, а исходные вещества из которых их получают: 2-меркаптобензтриазол, 2-меркаптобензимидазол, 4-амино-1,2,4-триазол, формальдегид, этиловый спирт и ацетон, выпускаются отечественной промышленностью.

В примере 3, как и во всех последующих примерах, используется стандартная эмульсия, в которой присутствует стандартный стабилизатор стасоль (Ф-1, Би-583), вводимый во все сорта эмульсий при их изготовлении - в оптимуме 2-го созревания. В используемой стандартной эмульсии, изготовленной по технологическому регламенту для рентгеновских и флюорографических медицинских пленок, содержится $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/моль AgNaI стабилизатора Ф-1.

Изучение стабилизирующего действия соединений формулы (I) проводят при подготовке эмульсии к поливу. Вместо вводимого обычно при поливе по регламенту дополнительного количества стасоли, вводят соединения формулы (I) или известный стабилизатор. Приводят также "чистые" опыты с используемым по регламенту стандартным стабилизатором - стасолью (Ф-1, Би-583).

Пример 17. Проводят по примеру 3, отличие состоит в том, что в качестве стабилизатора, вместо (Ia), вводят применяемый в промышленности стабилизатор стасоль Ф-1, Би-583 - 5-метил-7-окси-1,3,4-три-

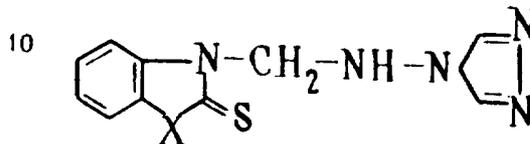
азаиндолицин в количестве $3,5 \times 10^{-3}$ моль/моль AgHal в виде 1%-ного водного раствора.

Пример 13. Проводят по примеру 3, отличие состоит в том, что в качестве стабилизатора, вместо (Ia) вводят применяемый в промышленности стабилизатор стасоль Ф-1, Би-583 - 5-метил-7-окси-1,3,4-триазаиндолицин в количестве $3,5 \times 10^{-3}$ моль/моль AgHal в виде 1%-ного водного раствора, а в качестве спектрального сенсibilизатора, вместо красителя А, вводят краситель Б в количестве $2,3 \cdot 10^{-5}$ моль/моль AgHal в виде 1%-ного спиртового раствора.

Результаты дополнительных исследований сведены в табл.2.

Формула изобретения

1-(1,2,4-Триазолил-4-аминометил)-бензоттионы-2-формулы



где X - S или NH, в качестве стабилизаторов негативных галогенсеребряных фотографических материалов.

Таблица 1

Пример	Сенсибилизатор	Соединение (I), моль/моль AgHal		0 мес				12 мес			
		а	б	$S_{0,85}$			D_{90}	$S_{0,85}$			D_{90}
				сер.	кр.	ж.		сер.	кр.	ж.	
3	А	$5,3 \cdot 10^{-4}$		1200	400	800	0,10	800	250	500	0,20
4	А	$7 \cdot 10^{-4}$		1300	450	900	0,08	950	300	550	0,15
5	А	$8 \cdot 10^{-4}$		1100	430	800	0,06	750	250	480	0,18
6	А		$2,6 \cdot 10^{-4}$	1100	400	650	0,10	1000	270	550	0,25
7	А		$5,3 \cdot 10^{-4}$	1200	450	800	0,08	1100	350	600	0,16
8	А		$5,3 \cdot 10^{-4}$	1000	400	600	0,05	900	250	450	0,22
9	А	Известное соединение		1200	400	650	0,15	750	230	420	0,25
10	Б	$0,5 \cdot 10^{-4}$		800	-	250	0,12	750	-	250	0,24
11	Б	$0,7 \cdot 10^{-4}$		350	-	250	0,10	800	-	250	0,20
12	Б	$0,8 \cdot 10^{-4}$		800	-	0,09		750	-	250	0,22
13	Б		$0,5 \cdot 10^{-4}$	630	-	170	0,10	650	-	160	0,20
14	Б		$0,7 \cdot 10^{-4}$	700	-	180	0,09	700	-	180	0,16
15	Б		$0,8 \cdot 10^{-4}$	650	-	170	0,08	600	-	180	0,23
16	Б	Известное соединение		650	-	170	0,12	500	-	150	0,32

Таблица 2

Опыт	Сенсибилизатор	Соединение (I) моль/моль AgHal		0 мес				12 мес			
		а	б	$S_{0,85}$			D_{90}	$S_{0,85}$			D_{90}
				сер.	кр.	ж.		сер.	кр.	ж.	
3	А	$5,3 \cdot 10^{-4}$		1200	400	300	0,10	800	250	500	0,20
4	А	$7 \cdot 10^{-4}$		1300	450	900	0,08	950	300	550	0,15
5	А	$8 \cdot 10^{-4}$		1100	430	800	0,06	750	250	480	0,18
6	А		$2,6 \cdot 10^{-4}$	1100	400	650	0,10	1000	270	550	0,25
7	А		$5,3 \cdot 10^{-4}$	1200	450	800	0,08	1100	350	600	0,16
8	А		$5,3 \cdot 10^{-4}$	1000	400	600	0,05	900	250	450	0,22
6	А	Известное соединение		1200	400	650	0,15	750	230	420	0,35
17	А	Стасоль	$3,5 \cdot 10^{-3}$	1400	460	800	0,16	700	270	430	0,30
10	В	$0,5 \cdot 10^{-4}$		300	-	250	0,12	750	-	250	0,24
11	Б	$0,7 \cdot 10^{-4}$		350	-	250	0,10	800	-	250	0,20
12	Б	$0,8 \cdot 10^{-4}$		300	-	220	0,09	750	-	250	0,22
13	Б		$0,5 \cdot 10^{-4}$	680	-	170	0,10	650	-	160	0,20
14	Б		$0,7 \cdot 10^{-4}$	700	-	180	0,09	700	-	180	0,16
15	Б		$0,7 \cdot 10^{-4}$	700	-	180	0,09	700	-	180	0,16
				650	-	170	0,08	600	-	180	0,23

Продолжение табл. 2

Опыт	Сейс-инди-затор	Соединение (I) моль/моль AgNaI		0 мес				12 мес			
				S _{0,85}			D ₀	S _{0,85}			D ₀
				сер.	кр.	к.		сер.	кр.	к.	
16	Б	Известное соединение		650	-	170	0,12	500	-	150	0,32
18	Б	Стасоль 3,5 · 10 ⁻³ моль/моль		300	-	270	0,18	750	-	220	0,34

Редактор Н. Рогоulich Составитель Г. Жукова Корректор Л. Патай
 Техред Л. Олейник
 Заказ 2802 Тираж 231 Подписное
 ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5
 Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101