

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30340

Kl. 57 b, 18/08

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

603c 4/22
576. 4/2

Materiał fotograficzny o jednej lub wielu warstwach chlorowcosrebrowych do fotografii barwnej

Zgłoszono 2 listopada 1937

Udzielono 21 stycznia 1942

Pierwszeństwo: 2 listopada 1936 (Niemcy)

Proponowano już dodawanie do emulsji chlorowcosrebrowych sprzęgających się składników barwników, które są odporne na dyfuzję w warstwie środka wiążącego. Takie składniki barwników otrzymywano przez wprowadzanie do nich bądź grup, które nadają cząsteczce środka tworzącego barwnik charakter barwnika bezpośredniego, bądź reszt spolimeryzowanych w wysokim stopniu kwasów karbonowych albo ich pochodnych, bądź łańcuchów węglowych, zawierających więcej niż 5 atomów węgla, reszt węglowodanowych, reszt wielopeptydowych, żywic naturalnych lub sterynowych. Jeżeli produkty polimeryzacji zawierają więcej grup zdolnych do reakcji,

wówczas za pomocą tych grup można wprowadzić kilka reszt nadających barwę.

Stwierdzono, że otrzymuje się odporne na dyfuzję środki tworzące barwniki, jeżeli grupę, nadającą barwę, łączy się wielokrotnie w cząsteczkę o budowie łańcuchowej. Jako grupy nadające barwę można stosować np. fenole, aniliny, naftole, naftyloaminy, aminonaftole, następnie wszystkie związki posiadające zdolną do reakcji grupę metylenową, np. ester acetylooctowy, ester cyjanooctowy, ester benzoylooctowy, hydrindeny, pirazolony. Grupy nadające barwę kondensuje się w odpowiednich warunkach z aldehydem, np. formaldehydem, z jego pochodnymi lub

środkami, odszczepiającymi formaldehyd, albo z dwualkoholami. Na przykład z *m*-krezolu i CH_2O powstają w znany sposób pochodne wielodwufenylometanowe, które w zależności od wielkości cząsteczki zawierają liczne grupy, dające się sprzęgać na barwnik.

Otrzymywane w ten sposób środki tworzące barwnik mają tę zaletę, że posiadają silniejsze działanie barwiące, niż inne odporne na dyfuzję środki tworzące barwniki, ponieważ w tym przypadku cząsteczka zawiera kilka miejsc, dających się sprzęgać na barwnik. W tej grupie można otrzymywać wszelkie barwy widma, zwłaszcza zaś ciemniejsze odcienie barw.

Na przykład, przez kondensację *m*-krezolu z formaldehydem otrzymuje się spolimeryzowaną pochodną dwufenylometanu, która przy barwnym wywoływaniu daje niebieski barwnik. Z produktów, których podstawę stanowi acetyloacetooksyanilid ($\text{CH}_3 \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{CONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{ OH}$, przy czym oksygrupa jest w położeniu para do grupy NH), otrzymuje się środki tworzące barwniki, dające żółte odcienie. Za pomocą środków tworzących barwniki, które wyprowadza się z 1 (*p*-oksifynylo)-3-metylo-5-pirazolonu, otrzymuje się czerwone barwniki. Produkty te dają się z łatwością rozpuszczać w odpowiedniej ilości ługu potasowcowego lub innej zasady organicznej lub nieorganicznej, a po rozcieńczeniu wodą — wprowadzać do żelatyny lub emulsji. Można zwiększać ich rozpuszczalność w wodzie względnie w ługach przez częściowe sulfonowanie lub wprowadzanie grup karboksylowych albo innych grup, nadających produktom rozpuszczalność w wodzie. Środków tworzących barwnik można dodawać do emulsji w odpowiednim okresie procesu wytwarzania.

Otrzymywane w ten sposób emulsje chlorowcosrebrze, zawierające środki tworzące barwnik i odporne na dyfuzję,

można w znany sposób przerabiać na warstwy fotograficzne, przy czym po jednej lub po obydwóch stronach nośnika warstw można umieszczać jedną lub kilka warstw jedną nad drugą. Warstwy te można stosować do zdjęć obrazów czarno-białych lub barwnych. Do celów fotografii barwnej warstwy te uczula się na różne zakresy widma. W jednej warstwie można ewentualnie umieścić większą liczbę składników barwników dobierając je w ten sposób, aby przy wywoływaniu powstawał z nich obraz szary.

Emulsje można również przerabiać i w inny sposób. Można np. różnie uczulone emulsje, zawierające rozmaite środki tworzące barwniki, rozdzielać na nośniku warstw w postaci małych cząstek.

Barwne obrazy można otrzymywać w rozmaity sposób, np. według patentu francuskiego nr 787388, patentu polskiego nr 29855, patentu polskiego nr 28202, patentu polskiego nr 29854 i patentu polskiego nr 29424.

W naświetlonych warstwach emulsji można wytwarzać obrazy przez zwykłe wywoływanie chromogeniczne lub odwracalne według sposobu, opisanego w patencie francuskim nr 823600 i w patencie polskim nr 30031. Przy otrzymywaniu obrazów barwnych srebro zostaje w większości przypadków usunięte całkowicie. Przy otrzymywaniu obrazów czarno-białych przy zastosowaniu warstw chlorowcosrebrzych, otrzymanych według niniejszego sposobu, srebro może być bądź usunięte, bądź też pozostawione w warstwie.

Przykład I. Roztwór 10 cm^3 lodowatego kwasu octowego i 2,5 cm^3 stężonego kwasu siarkowego wlewa się powoli w temperaturze 20—25° do roztworu 16,8 g dwualkoholu *p*-krezolowego i 10,8 g *m*-krezolu w 40 cm^3 lodowatego kwasu octowego. Mieszanie pozostawia się w spokoju przez kilkanaście godzin i strąca za pomocą gorącej wody. Produkt odessany i przemyty rozpu-

szcza się w ługu sodowym, wytrąca kwasem solnym i wielokrotnie wygotowuje w wodzie.

Naświetlona emulsja daje niebieski obraz, np. po wywołaniu chromogenicznym za pomocą pochodnych *p*-fenylenodwuminy.

Przykład II. Roztwór 10 cm³ lodowatego kwasu octowego i 2,5 cm³ stężonego kwasu siarkowego wlewa się powoli w temperaturze 20—25° do roztworu 16,8 g dwualkoholu *p*-krezolowego i 19 g 1 (*p*-oksyfenylo)-3-metylopirazolonu w 14 cm³ lodowatego kwasu octowego. Po dłuższym staniu strąca się utworzony produkt kondensacji za pomocą gorącej wody.

Przemyty produkt rozpuszcza się w ługu sodowym, strąca za pomocą kwasu solnego i wielokrotnie wygotowuje w wodzie. Około 10 g tego produktu rozpuszcza się w ługu sodowym i dodaje do 1 kg emulsji fotograficznej, którą odlewa się następnie w znany sposób.

Po wywołaniu chromogenicznym otrzymuje się w naświetlonej warstwie chlorowcosrebrzej czerwony obraz.

Przykład III. Do roztworu 16,8 g dwualkoholu *p*-krezolowego i 25,5 g benzoyloaceto-4-oksyanilidu ($C_6H_5CO \cdot CH_2CONH \cdot$

C_6H_4OH), przy czym grupa oksy jest w położeniu para do grupy NH), dodaje się powoli roztwór 10 cm³ lodowatego kwasu octowego i 2,5 cm³ stężonego kwasu siarkowego. Utworzony produkt kondensacji po dłuższym staniu strąca się za pomocą gorącej wody. W celu oczyszczenia produkt rozpuszcza się w ługu sodowym, strąca za pomocą kwasu solnego i wielokrotnie wygotowuje w wodzie. Około 10 g produktu kondensacji rozpuszcza się w ługu sodowym i dodaje do 1 kg emulsji fotograficznej, którą odlewa się następnie w zwykły sposób.

Po wywołaniu chromogenicznym otrzymuje się w naświetlonej warstwie emulsji żółty obraz.

Przykład IV. Fotograficzną warstwę

emulsji, otrzymaną według przykładu II, wywołuje się po naświetleniu za pomocą dowolnego wywoływacza czarno-białego. Otrzymany obraz srebrowy przeprowadza się np. w sposób, opisany w patencie francuskim nr 787388 w antydwuazan β -naftalenowy. Przez sprzęgnięcie związku antydwuazonowego ze składnikiem barwnika otrzymuje się obraz barwnikowy.

Przykład V. Warstwę emulsji chlorowcosrebrzej, otrzymanej według przykładu III, po naświetleniu i wywołaniu za pomocą dowolnego wywoływacza czarno-białego traktuje się roztworem tetrazowanego kwasu benzydynodwusulfonowego, przy czym początkowo tworzy się żółty barwnik, który jest równomiernie rozdzielony w całej warstwie. Przez traktowanie warstwy odpowiednim roztworem bielącym, np. według patentu nr 29855, otrzymuje się żółty obraz.

Przykład VI. Do mieszaniny 10 g *p*-krezolu i 10 g *m*-krezolu w 200 cm³ lodowatego kwasu octowego wlewa się powoli roztwór 5 g paraldehydu w mieszaninie 60 cm³ lodowatego kwasu octowego oraz 2,5 cm³ stężonego kwasu siarkowego. Po dłuższym staniu utworzony produkt kondensacji strąca się za pomocą gorącej wody. Przemyty produkt rozpuszcza się w celu oczyszczenia go w ługu sodowym i ponownie strąca za pomocą kwasu solnego, a następnie wielokrotnie wygotowuje w wodzie. Około 10 g tego produktu rozpuszcza się w ługu sodowym i dodaje do 1 kg emulsji fotograficznej, którą odlewa się następnie w znany sposób.

Po wywołaniu chromogenicznym otrzymuje się w naświetlonej warstwie emulsji niebieski obraz.

Przykład VII. 10,8 g *m*-krezolu i 10,6 g benzaldehydu rozpuszcza się w lodowatym kwasie octowym i zadaje powoli roztworem 5 cm³ stężonego kwasu siarkowego w 40 cm³ lodowatego kwasu octowego. Po pewnym czasie strąca się utworzony produkt kondensacji za pomocą wody, przemywa go, rozpuszcza w celu oczyszczenia w ługu so-

dowym i strąca ponownie za pomocą rozcieńczonego kwasu solnego. Około 10 g tego produktu rozpuszcza się w ługu sodowym i dodaje do 1 kg emulsji fotograficznej, którą odlewa się następnie w znany sposób.

Po wywołaniu chromogenicznym otrzymuje się w naświetlonej warstwie emulsji niebieski obraz.

Przykład VIII. 42 g *m*-krezolu i 21 g dwualdehydu dwufenylowego rozpuszcza się w 300 cm³ lodowatego kwasu octowego i zadaje powoli roztworem 5 cm³ stężonego kwasu siarkowego w 60 cm³ lodowatego kwasu octowego. Dalsza przeróbka odbywa się tak, jak w przykładzie VII.

Po wywołaniu chromogenicznym otrzymuje się w naświetlonej warstwie niebieski obraz.

Przykład IX. 100 g *m*-krezolu i 100 g *p*-krezolu wprowadza się mieszając do 200 g stężonego kwasu siarkowego o temperaturze 0°. Do mieszaniny chłodzonej w dalszym ciągu wprowadza się 120 g chlorku tionylu. Produkt reakcji wylewa się na lód i przemywa aż do odczynu obojętnego. W celu oczyszczenia rozpuszcza się go w ługu sodowym i strąca kwasem octowym. Około 10 g produktu kondensacji rozpuszcza się w ługu sodowym i dodaje do 1 kg

emulsji fotograficznej, którą odlewa się następnie w zwykły sposób.

Po wywołaniu chromogenicznym otrzymuje się w naświetlonej warstwie niebieski obraz.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Materiał fotograficzny o jednej lub wielu warstwach chlorowcosrebrowych do fotografii barwnej, znamienny tym, że jako składniki tworzące barwniki zawiera związki o budowie łańcuchowej, które posiadają w cząsteczce kilka grup, tworzących przy wywoływaniu barwniki.

2. Materiał według zastrz. 1, znamienny tym, że zawiera składniki tworzące barwniki, które się otrzymuje przez kondensację formaldehydu, jego pochodnych lub środków odszczepiających aldehyd albo dwualkoholi ze składnikami tworzącymi barwnik.

3. Materiał według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że zawiera składniki tworzące barwniki, które posiadają kilka różnych reszt, tworzących przy wywoływaniu barwniki.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft
Zastępca: inż. J. Wyganowski
rzecznik patentowy