



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55367

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23. II. 1965 (P 107 590)

Pierwszeństwo: 23. V. 1964 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 17. IV. 1968

Kl. 57 b, 4

57b, 1/32

MKP G 0 3 c, 1/32

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

CZYTELNIA

UKD
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Właściciel patentu: VEB Filmfabrik Wolfen, Wolfen (Niemiecka Republika
Demokratyczna)

Warstwa przeciwoodblaskowa i/albo warstwa filtrująca do materiałów fotograficznych

1

Wynalazek dotyczy warstwy przeciwoodblaskowej i/albo z warstwy filtrującej do materiałów fotograficznych, które oprócz żelatyny zawierają sole mono-, trój- albo pięciometinohydroksyketony kwasu tiobarbiturowego. Zadanie wynalazku polega na wytworzeniu takich warstw, które najbardziej odpowiadają postawionym wysokim wymaganiom.

Liczne wymogi, które stawia się barwnikowi warstwy filtrującej, zwłaszcza dotyczące fotograficznej indyferencji, trwałości w granicach wartości pH 5 do 8, absorpcji światła (zależnie od przeznaczenia w danym przypadku możliwie selektywnej), małej pozostałości farbowania (również przy wysokich stężeniach) po obróbce w zwykłych kąpielach fotograficznych, zakłóceń w czasie tych kąpiei, gwarancji ich regeneracji i możliwie małej skłonności do dyfuzji, przez znane barwniki względnie zawierające je systemy dotychczas są spełniane tylko w niedostatecznym stopniu.

Znane już jest stosowanie jako barwnika do warstwy filtrującej hydroksyketonów, które przeprowadzano w sole odporne na dyfuzję za pomocą wysokocząsteczkowych organicznych zasad jak na przykład dwubiguanidy aromatycznych poliamin. Sole te wykazują tę dużą niedogodność, że ich odporność na dyfuzję dotyczy wąskiego zakresu pH. Tę samą wadę jako barwniki do filtra posiadają pirymidazolono-hydroksyketony, jak również na przykład, niesymetryczne hydroksyketony otrzymane ze związków ketometylenowych i cyanoacety-

2

lowych, które na przykład robiono odpornymi na dyfuzję, przez zaprawianie sulfonianem poliwinyl-pirydyniowo-meto-p-toluenowym albo innymi ketonami albo przez podstawienie resztami tłuszczowymi.

Inne barwniki do warstw filtrujących podobnego rodzaju, na przykład pewne symetryczne pięciometylo-hydroksyketony podstawione w łańcuchu polimetinowym grupą OH posiadają zbyt małą trwałość. Również jako barwnik do warstwy filtrującej stosowano sole srebrne hydroksyketonów otrzymane z symetrycznych trójmetrylohydroksyketonów pirazonu podstawionych w łańcuchu, z trójpierścieniowych azahydroksyketonów, z barwników azanowych, jak również z hemihydroksyketonów kwasu tiobarbiturowego, które jednak mają niedostateczną zdolność odbarwiania i po obróbce w fotograficznych kąpielach pozostawiają znaczną resztę zabarwienia. Na koniec jako barwniki do warstw filtrujących odporne na dyfuzję znane są również hydroksyketony otrzymywane z kwasu N, N'-dwucykloheksylo-barbiturowego, które jednak na skutek ich trudnej rozpuszczalności dają tylko słabe zabarwienie, jak również żółte barwniki azowe kwasu tiobarbiturowego i żółte do czerwonych barwniki azowe azaindolizyny, które wprowadzając jako sole srebrne są odporne na dyfuzję, ale zabarwiają kąpiele fotograficzne, ponieważ nie ulegają rozkładowi.

Celem wynalazku jest usunięcie wymienionych

niedogodności. Osiągnięto ten cel przez zastosowanie do warstwy przeciwodblaskowej i warstwy filtracyjnej materiałów fotograficznych mono-, trój- lub pięciometino-hydroksyketonów kwasu tiobarbiturowego o wzorze 1, w którym n oznacza 1, 3 lub 5.

Te sole srebrów dysperguje się w stanie koloidalnym w żelatynie albo w mieszaninie żelatyny z syntetycznymi wielkocząsteczkowymi polimerami na przykład, z polialkoholem winylowym albo z kopolimerem bezwodnika kwasu maleinowego i octanu winylu. Istniejące grupy kwasowe nadają się do dalszego tworzenia soli z aminami, na przykład, z trójetyleaminą albo innymi zasadami.

Stosowane do wytwarzania soli srebrów barwniki hydroksyketonowe otrzymuje się przede wszystkim przez kondensację kwasu tiobarbiturowego z ortoestrami kwasu mrówkowego względnie ich pochodnymi, jak na przykład z chlorkiem dwumetyloformamidu, względnie z podobnymi związkami albo z dwufenyloformamidyną, albo z halogenowodorkami dwuanilino-dwualdehydu malonowego, względnie z podobnymi związkami, albo z halogenkami dwunitrofenylopirydyny, albo z halogenowodorkami glutakonodwualdehydodwuaniliny.

Przydatność hydroksyketonów do otrzymywania soli srebrów polega na dwóch grupach merkaptoponowych. Oczywiście te hydroksyketony muszą być trudniej rozpuszczalne niż bromek srebra, aby nie zagrozić trwałości cząstek halogenku srebra. Barwniki hydroksyketonowe muszą być dostatecznie rozpuszczalne w wodnych roztworach żelatyny, ewentualnie w obecności amin, jak trójetyleamina, i rozpuszczalników organicznych, jak metanol albo dwumetyloformamid, aby możliwe było bezusterkowe utworzenie dyspersji soli srebrów barwnika. Optyczne właściwości tej dyspersji jak również jej reaktywne zachowanie w fotograficznych kąpielach określa się w zależności od budowy barwników hydroksyketonowych, poza tym, od stanu ich rozprzeczania i w niektórych przypadkach również od obcych jonów, które na przykład mogą być wprowadzone z pewnymi gatunkami żelatyny. Z tych ostatnich względów, korzystnie jest stosować ubogie w siarczyny albo nawet bezpopiołowe żelatyny, ażeby zawsze otrzymać wysoką intensywność (gęstość) barwy.

Dyspersje soli srebrów osiąga się najlepiej, jeśli przeprowadza się hydroksyketony w stan zawiesiny w wodzie albo rozpuszcza przy dodaniu amin i organicznych rozpuszczalników i wytrząsając lub powoli mieszając dodaje się roztwór żelatynowy, który zawiera rozpuszczoną sól srebrą, na przykład azotan srebrowy, w danym przypadku obok organicznych rozpuszczalników. Przy tym, w celu całkowitego przeprowadzenia hydroksyketonów w ich sole srebrów, korzystnie jest zastosować srebro w nadmiarze wynoszącym około 50% więcej od ilości wymaganej. Otrzymaną w ten sposób dyspersję składającą się z barwnika hydroksyketonowego soli srebrów, po przefiltrowaniu w danym przypadku po usunięciu srebra przez przemycie wodą lub dodanie halogenków i po usunięciu organicznego rozpuszczalnika i/abó amin przez przemycie wodą, oddestylowanie i zobojętnienie za pomocą kwasu, stosuje się jako dodatek do

emulsji halogenosrebrów albo po wylaniu i wysuszeniu stosuje się jako warstwę filtrującą, przy czym w znany sposób dodaje się dalsze dodatki, jak żelatynę, syntetyczny środek wiążący, środek zwilżający, środek utwardzający i środek konserwujący.

Przy wytwarzaniu dyspersji soli srebrów barwnika należy ustalić doświadczalnie najkorzystniejsze stężenie barwnika i żelatyny. Ponieważ barwniki podwyższają lepkość roztworów żelatynowych i nawet (przy większych stężeniach) powodują wytrącanie żelatyny, stosunek barwnika do żelatyny może być zmieniany w ograniczonym zakresie i jest zależny zarówno od każdorazowego barwnika jak również od gatunku żelatyny.

Sposób ten nadaje się do zastosowania dla każdego materiału fotograficznego, co przez zbadanie warstwy przeciwodblaskowej i warstwy filtrującej, pozwala podwyższyć wartość (zebranych) informacji. Każdorazowe wymaganie co do działania przeciwodblaskowego i/abó działania filtrującego można osiągnąć w wytworzonych warstwach przez zmianę stężenia poszczególnych dyspersji soli srebrów barwnika albo ich mieszanin.

Nie ma żadnego znaczenia jeżeli chodzi o zastosowanie warstwy wg wynalazku, do jakiego celu został przeznaczony dany materiał fotograficzny albo w jaki sposób został on wytworzony w poszczególnych przypadkach. A więc nie jest istotne jakiego rodzaju względnie jaki jest skład podłoża (podkładu), jaka emulsja halogenosrebrów i inne dodatki względnie technologia ich wytwarzania.

Krzywe 1 do 5, dla wylanych dyspersji soli srebrów barwnika o grubości warstwy filtracyjnej 0,5 cm, którą to dyspersję otrzymano zgodnie z przykładami 1 do 5 i rozcieńczono wodą w stosunku objętościowym 1:40, wskazują odpowiednio gęstości mierzone promieniami świetlnymi o różnych długościach fal (μm).

Przykład I. 65 ml 6%-owego roztworu żelatyny, otrzymanego z żelatyny o małej zawartości siarczynów w czasie wstrząsania zadaje się kolejno 6 ml n/5 AgNO_3 ($1,2 \cdot 10^{-3}$ mola), 15 ml metanolu, 3 ml trójetyleaminy i na koniec zawiesinę 0,14 g ($4 \cdot 10^{-4}$ mola) bis-pięciometinohydroksyketonu kwasu tiobarbiturowego w 10 ml wody. Otrzymuje się purpurowo zabarwiony koloidalny roztwór soli srebrów barwnika, który w razie konieczności jeszcze raz filtruje się i przez zakrzepnięcie, makaronikowanie i przemywanie wodą ulega dalszemu oczyszczeniu. Sól srebrów barwnika w tej postaci może być dodana bezpośrednio do emulsji halogenosrebrów albo wylewa się ją do warstwy filtracyjnej po rozcieńczeniu roztworem żelatyny lub syntetycznej środkami wiążącymi.

Stosowany wyżej wymieniony barwnik otrzymuje się przez trzygodzinne ogrzewanie 2 moli kwasu tiobarbiturowego z 1 molem chlorku 2,4-dwunitrofenylopirydynowego w 1 litrze pirydyny w temperaturze około 100°C . Wydajność po wygotowaniu z czterema litrami wody i przemyciu metanolem, acetonem i eterem, wynosi około 80% wydajności teoretycznej.

Czarna-biały materiał fotograficzny do zdjęć o podkładzie acetylocelulozowym, na którym znaj-

duże się warstwa filtrująca o grubości $2\ \mu$ (utworzona jak już opisano z późniejszym dodatkiem środków zwilżających, utwardzających i przyczepnych) i na niej panchromatyczna uczulona emulsja bromosrebrowa o grubości warstwy $15\ \mu$ o, wysokiej czułości, nie odróżnia się istotnie od podobnego materiału fotograficznego, jednak bez warstwy filtrującej pod względem czułości, gradacji i stopnia zadymienia (zasłony), podczas gdy światło odblaskowe jest wyraźnie mniejsze.

Przykład II. Za pomocą 65 ml 10%-go roztworu żelatyny, sporządzonego z niskopopiołowej żelatyny, przy zastosowaniu tych samych dodatków jak w przykładzie 1, otrzymuje się niebieską dyspersję soli srebrowej barwnika.

Pozytyw filmu kolorowego o podkładzie acetylocelulozowym, na którym od spodu do wierzchu znajdują się: emulsja bromosrebrowa z żółtym sprzęgaczem barwy, wrażliwa na czerwień emulsja chlorobromosrebrowa z błękitno-zielonym sprzęgaczem barwy i wrażliwa na zieleń emulsja chlorobromosrebrowa z purpurowym sprzęgaczem barwy jak również barwnik do warstwy filtrującej jak już opisano, przewyższa pod względem selektywności podobny materiał, który jako barwnik do warstwy filtrującej zawiera dyfundujący barwnik azowy.

Przykład III. Do 72,5 ml 5%-owego żelatynowego roztworu w czasie wstrząsania dodaje się kolejno 15 ml metanolu, 1 ml trójetyloaminy, 6 ml n/5 AgNO_3 i roztwór 0,12 g ($4,10^{-4}$ mola) bis-trójmetinohydroksyketonu kwasu tiobarbiturowego w 5 ml metanolu i 0,5 ml trójetyloaminy. Otrzymany w ten sposób czerwony roztwór dalej przerabia się analogicznie do przykładu I. Wymieniony barwnik otrzymuje się przez krótkotrwałe ogrzewanie 2 moli kwasu tiobarbiturowego z 1 molem chlorowodoru dwuanilino-dwualdehydu malonowego w 1 litrze pirydyny, przy wydajności około 60%.

Przykład IV. Do 60 ml 6,6%-owego żelatynowego roztworu podczas wstrząsania dodaje się kolejno 20 ml metanolu, 1,5 ml trójetyloaminy, 9 ml

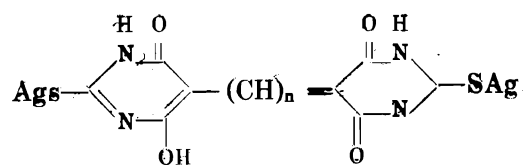
n/5 AgNO_3 , 0,06 g (10^{-4} mola) bis-monometino-hydroksyketonu kwasu tiobarbiturowego w 5 ml mieszaniny wodno-metanolowej (1:1) i 1 kropli trójetyloaminy jak również zawiesinę 0,14 g bis-pentametino-hydroksyketonu kwasu tiobarbiturowego w 5 ml wody. Bis-monometino-hydroksyketon kwasu tiobarbiturowego otrzymuje się przez pięciominutowe gotowanie 2,8 g kwasu tiobarbiturowego z 3 ml orto-mrówczanu etylu i 10 ml pirydyny, przy wydajności 80%.

Czarno-biały materiał fotograficzny do celów reprodukcji, który na podkładzie acetylocelulozowym po jednej stronie ma założoną ostro zarysującą ortochromatyczną uczuloną emulsję chlorobromosrebrową o grubości $10\ \mu$ i na drugiej stronie warstwę żelatynową o grubości $10\ \mu$, która obok środków zwilżających, utwardzających i matujących ma opisaną dyspersję soli srebrowej barwnika, zachowuje się korzystniej względem materiału fotograficznego, który zamiast odpornego na dyfuzję barwnika do filtra, zawiera barwnik dyfundujący. Na przykład, przy uwarstwianiu na wilgotno występują braki (defekty) wywołane przez dyfuzję barwnika, których można uniknąć przez użycie, stosownie do wynalazku, barwnika do warstwy filtrującej odpornego na dyfuzję.

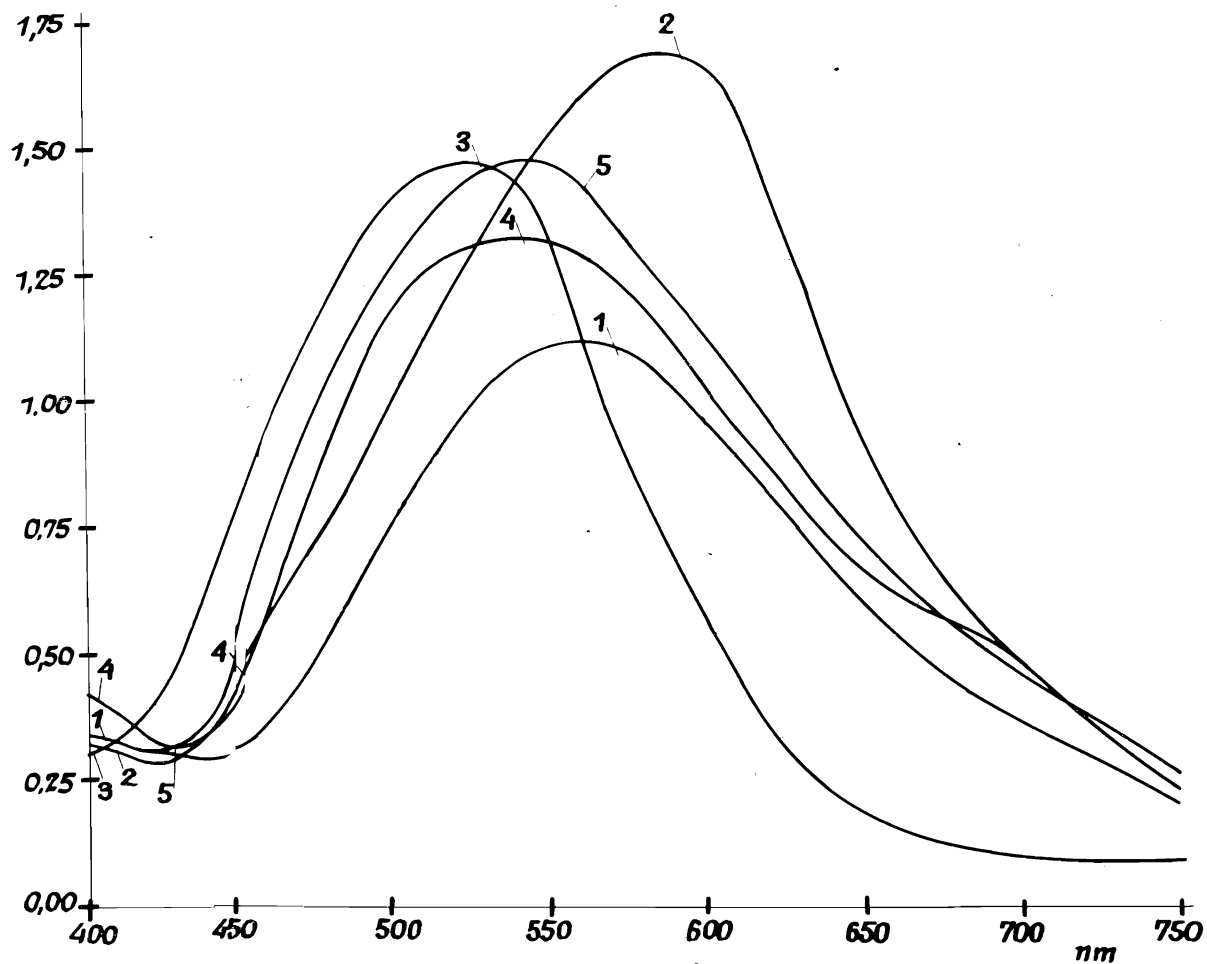
Przykład V. Do 80 ml 5%-owego żelatynowego roztworu, wytworzonego z żelatyny o zawartości 0,6% chlorku, dodaje się 4,5 ml n/5 AgNO_3 . Następnie podczas mieszania w temperaturze 50–60°C wkrapla się roztwór składający się z 0,105 g bis-pentametino-hydroksyketonu kwasu tiobarbiturowego w 10 ml mieszaniny dwumetyloformamidu i dwuetyloaminoetanolu (100:1). Otrzymuje się zabarwioną na czerwono dyspersję soli srebrowej barwnika, którą można przerabiać dalej i stosować analogicznie do przykładu I.

Zastrzeżenie patentowe

Warstwa przeciwoodblaskowa i/albo warstwa filtrująca do materiałów fotograficznych, która oprócz żelatyny zawiera sole mono-, trój- albo pięciometinohydroksyketony kwasu tiobarbiturowego, **znamienna tym**, że stosuje się sole o wzorze 1, w którym n oznacza 1, 3 albo 5.



Wzór 1



BIBLIOTEKA
 Urzędu Patentowego
 Państwa Sowieckiego