

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55459

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18.XII.1964 (P 106 685)

Pierwszeństwo: 21.XII.1963 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 20.VI.1968

~~Kl. 57 b, 8/02~~

576, 1/28

MKP G 03 c

1/28

CZYTELNIA

UKD
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

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

Sposób supersensybilizacji chlorowcosrebrowych emulsji fotograficznych

1 Wynalazek dotyczy sposobu supersensybilizacji chlorowcosrebrowych emulsji fotograficznych.

Znane jest stosowanie do supersensybilizacji pentametinocyjaniny, heptametinocyjaniny i rodacyjaniny — aromatycznych amin szeregu bis-triazynyłowego. Wiadomo również, że dodawanie do wywoływacza barwy substancji z grupy reduktorów przeciwdziała tworzeniu się w czasie wywoływania zadymienia emulsji zawierających składową sprzegającą zdolną do wywoływania chromogenowego. Według wynalazku emulsję uczuloną za pomocą barwnika o wzorze 1, w którym R_1 , R_2 i R_3 oznaczają grupę alkilową, aralkilową, hydroksyalkilową, karboksyalkilową, sulfoalkilową lub siarczanoalkilową, R_4 — grupę alkilową, aryłową, aralkilową, lub cykloalkilową, n_1 i $n_2 = 0$ lub 1, $m_1 = 1$ lub 2, $m_2 = 0, 1, 2$ lub 3. L oznacza ewentualnie podstawioną grupę metinową, Z_1 i Z_2 — atomy niezbędne do uzupełnienia heterocyklicznego pięcio- lub sześcioczłonowego pierścienia, a X oznacza anion, poddaje się supersensybilizacji za pomocą podstawionej aromatycznej aminy o wzorze 2, w którym R_5 i R_6 oznaczają grupę acylową, karbamylową, s — triazynyłową, a A — resztę aromatyczną, ewentualnie podstawioną grupami sulfonowymi, jak na przykład dwufenyłow, stilbenow, dwubenzylow, dwufenyloaminow lub dwufenylosulfonow, i za pomocą środka redukującego o wzorze 3, w którym Z_3 oznacza atomy niezbędne do uzupełnienia pierścienia benzeno-

2 wego, γ — laktonowego, tetronimidowego, pironimidowego, furanowego lub pirolowego, $n_3 = 0$ lub 1, a L oznacza ewentualnie podstawioną grupę metinową, przy czym grupy OH we wzorze 3 mogą być zestryfikowane.

Słabe organiczne środki redukujące, jak hydrochinon albo substancje z grupy reduktorów, dodawane do chlorowcosrebrowych emulsji fotograficznych, uczulonych za pomocą barwnika o wzorze 1, wykazują pewne działanie supersensybilizujące.

Sposobem według wynalazku, w którym stosuje się kombinację barwnika o wzorze 1, aminy aromatycznej o wzorze 2 i środka redukującego o wzorze 3, uzyskuje się znaczne podwyższenie czułości, wyższe aniżeli suma wzrostu czułości wywołanej oddzielnie przez podstawioną aminę aromatyczną i przez środek redukujący.

Korzystnie stosuje się jako podstawioną aromatyczną aminę pochodną bis-triazynyloaminodwubenzylu o wzorze 4, albo pochodną bis-triazynyloaminostilbenu o wzorze 5, albo pochodną bis-triazynyloaminodwufenylu o wzorze 6, w którym R_7 i R_8 oznaczają grupę hydroksyłow, aminow, podstawioną grupę aminow, acyloaminow, podstawioną grupę mocznikow lub atomy chlorowca, zwłaszcza aminy o wzorach 7—14 oraz kwas 4,4'-bis-/4,6-dwumorfolino-s-triazynyloamino/-stilbeno-dwusulfonowy-2,2', oznaczony w tablicy II jako A; kwas 4,4'-bis-/4-anilino-6-hydroksy-s-tria-

zynyloamino/-dwufenilo-dwusulfonowy-2,2' oznaczony w tablicy II jako B; kwas 4,4'-bis-4,6-bis-dwuetanoloamino-s-triazynyloamino/-dwufenilo-dwusulfonowy-2,2', oznaczony w tablicy II jako C; kwas 4,4'-bis-4-piperydino-6-morfolino-s-triazynyloamino/-dwufenilo-dwusulfonowy-2,2', oznaczony w tablicy II jako D; kwas 4,4'-bis-4-anilino-6-morfolino-s-triazynyloamino/-dwufenilo-dwusulfonowy-2,2', oznaczony w tablicy II jako E; kwas 4,4'-bis-alfa-naftoiloamino/-dwufenilo-dwusulfonowy-2,2', oznaczony w tablicy II jako F; 4,5-bis-4,6-dwuanilino-s-triazynylo-p-aminofenilo/-2-metylo-tiazol, oznaczony w tablicy II jako G.

Jako środki redukujące korzystnie stosuje się 1, 2 lub 1, 4-dwuhydroksybenzen albo ich pochodne, kwas askorbinowy, ewentualnie związany kompleksowo, tetronimid o wzorze 15, albo pironimid o wzorze 16, w których R_9 i R_{10} oznaczają grupę arylową lub heteroarylową, albo pochodne dwuhydroksyfuranu albo dwuhydroksypirolu o wzorze 17, w którym R_{11} oznacza grupę alkilową, a Q — grupę N — arylową albo atom tlenu.

Tak więc na przykład stosuje się hydrochinon, pirokatechinę, pirogallol, kwas 1 — askorbinowy, kompleks kwasu 1 — askorbinowego i boranu potasu oraz związki o wzorach 18—28.

Podstawione aminy aromatyczne i środki redukujące wprowadza się w postaci roztworów wodnych, wodno-alkoholowych, alkoholowych albo dwumetyloformamido-metanolowych oddzielnie albo w mieszaninach, przy czym obojętne jest, czy środki te dodaje się przed dojrzewaniem emulsji fotograficznych, przed jej końcowym wypłukaniem wodą, przed lub po uczuleniu emulsji. Aminy i środki redukujące wprowadza się w ilości 5—5000 mg przeważnie 50—500 mg na 1 kg emulsji. Można poza tym dodatkowo wprowadzać stabilizatory, środki zwilżające, środki garbujące żelatynę, jak również odporną na dyfuzję składową sprzęgającą zdolną do chromogenowego wywoływania.

Jako barwnik stosuje się korzystnie barwnik o wzorze 29, w którym znaczenia m_1 , m_2 i X podane są w poniższej tablicy I:

Tablica I

Barwnik	m_1	m_2	X
a	1	0	J
b	1	1	J
c	1	2	J
d	1	3	C10 ₄
e	2	0	J
f	2	1	J
g	2	2	J
h	2	3	C10 ₄

Barwniki mogą być dowolnie podstawione w łańcuchach polimetinowych i pierścieniach benzotiazolowych; na końcach łańcuchów polimetinowych zamiast obu pierścieni benzotiazolowych mogą znajdować się również inne heterocykliczne pierścienie.

Przykład. 1 kg dojrzałej i nawodnionej emulsji amoniakalnej bromojodosrebrowej, zawierającej 0,37 mola halogenku srebrowego poddaje się sensybilizacji i supersensybilizacji w następujący sposób:

1. do stopionej stabilizowanej emulsji dodaje się metanolowego roztworu 4 mg barwnika c (patrz tablica I) i miesza się;
2. do stopionej stabilizowanej emulsji dodaje się metanolowo-wodnego roztworu 200 mg kwasu 1-askorbinowego i po 5 minutach, wprowadza się metanolowy roztwór 4 mg barwnika c (patrz tablica I) i wszystko razem miesza się;
3. do stopionej stabilizowanej emulsji uczulonej jak w punkcie 1, po 15 minutach wprowadza się wodny roztwór 100 mg związku o wzorze 9, następnie całość miesza się;
4. do stopionej stabilizowanej emulsji dodaje się jak w punkcie 2 najpierw 200 mg kwasu 1-askorbinowego w postaci wodno-metanolowego roztworu, po 5 minutach wprowadza się 4 mg barwnika c (patrz tablica I) i po 15 minutach wprowadza się 100 mg związku o wzorze 9 w postaci wodnego roztworu i następnie wszystko miesza.

Te cztery emulsje nanosi się na podkład ze szkła lub acetylocelulozy i suszy. Po naświetleniu w ciągu krótkiego czasu (sensytometr z czasem ekspozycji 1/20 sekundy, poza szarym klinem) przy czasowym włączaniu filtrów barwnych, warstwę emulsji wywołuje się w ciągu 5 minut w temperaturze 20°C za pomocą roztworu o następującym składzie:

siarczan p-metyloaminofenolu	1,5 g
siarczyn sodowy	18,0 g
hydrochinon	2,5 g
węglan potasowy	18,0 g
bromek potasowy	1,0 g
woda do uzupełnienia do 1 litra	

po czym następuje utrwalenie. Nie poddana supersensybilizacji emulsja (patrz punkt 1) służy jako wzorzec i jej względna czułość została przyjęta za równą 100. Wyniki supersensybilizacji są następujące:

	Filtr AGFA	
	42	83
Emulsja 1	100	100
Emulsja 2	140	140
Emulsja 3	140	140
Emulsja 4	280	280

W poniższych tablicach przedstawione są wyniki supersensybilizacji emulsji przygotowanych w wyżej opisany sposób.

Tablica II

4 mg uczulacza C na każdy kilogram emulsji zawierającej emulsję chlorowcosrebrową z dodatkiem:				względna czułość naświetlanie z	
środka redukującego		aromatycznej aminy		filtrem	
związek	mg/kg emulsji	związek	mg/kg emulsji	42	AGFA 83
—	—	—	—	100	100
—	—	wzór 9	100	140	140
hydrochinon	250	—	—	100	100
"	250	wzór 9	100	200	200
pirokatechina	200	wzór 9	100	200	200
pirogallol	200	wzór 9	100	200	200
kwas l-askorbinowy	200	wzór 9	100	280	280
wzór 18	200	—	—	140	140
wzór 18	200	wzór 9	100	280	280
wzór 19	200	wzór 9	100	280	280
wzór 20	200	wzór 9	100	280	280
wzór 21	200	wzór 9	100	200	200
wzór 22	200	wzór 9	100	280	280
wzór 23	200	—	—	140	140
wzór 23	200	wzór 9	100	280	280
wzór 24	200	wzór 9	100	280	280
wzór 25	200	—	—	140	140
wzór 25	200	wzór 9	100	280	280
wzór 26	200	wzór 9	100	280	280
wzór 27	200	wzór 9	100	280	280
wzór 28	200	wzór 9	100	280	280
wzór 25	200	wzór 7	100	280	280
wzór 25	200	wzór 8	100	280	280
wzór 25	200	wzór 10	500	280	280
wzór 25	200	wzór 11	100	280	280
wzór 25	200	wzór 12	100	280	280
wzór 25	200	wzór 13	100	280	280
wzór 25	200	wzór 14	100	280	280
wzór 25	200	A	100	280	280
wzór 25	200	B	100	280	280
wzór 25	200	C	100	280	280
wzór 25	200	D	100	280	280
wzór 25	200	E	100	280	280
wzór 25	200	F	100	200	200
wzór 25	200	G	100	100	200

Tablica III

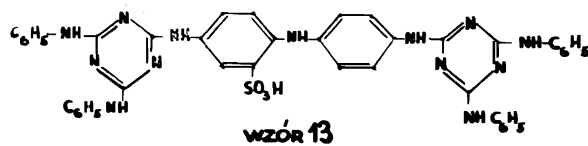
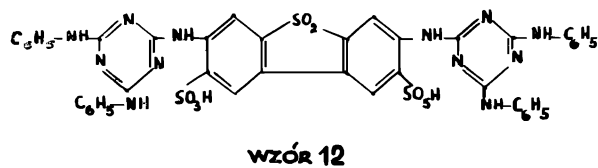
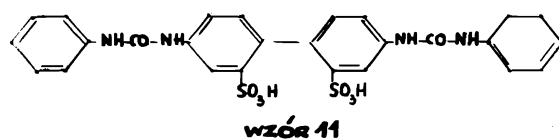
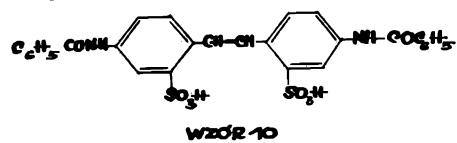
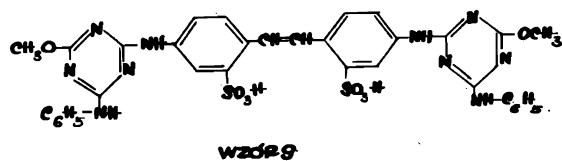
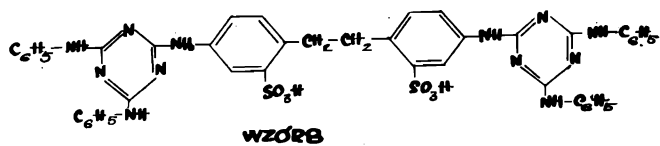
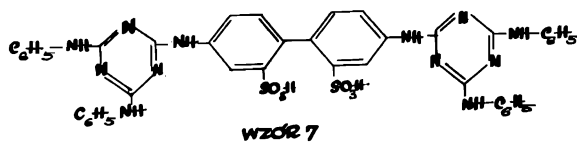
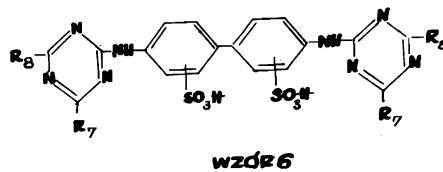
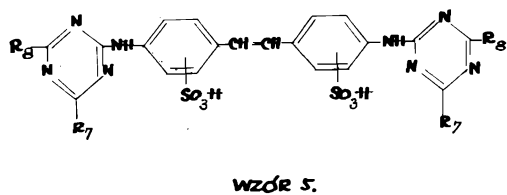
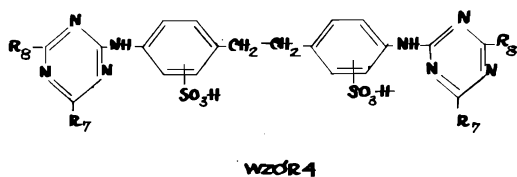
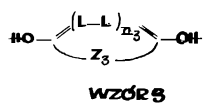
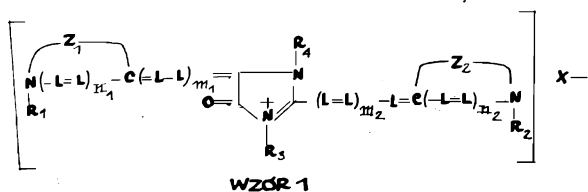
Poddana sensybilizacji emulsja chlorowcosrebrowa z dodatkiem 200 mg związku o wzorze 25 i 100 mg związku o wzorze 9 na każdy kilogram emulsji:

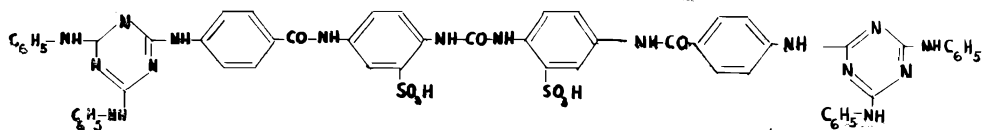
Sensybilizator			Względna czułość naświetlanie z filtrem AGFA			
barwnik (patrz tablica I)	mg na każdy kg emulsji		5	42	83	587
a	20	bez dodatku	100	100		
a	20		140	200		
b	10	bez dodatku	100	100	100	
b	10		200	140	140	
c	6	bez dodatku	100	100	100	
c	6		400	400	280	
d	3	bez dodatku			100	100
d	3				800	800
e	10	bez dodatku	100	100	100	
e	10		200	200	200	
f	6	bez dodatku	100	100	100	
f	6		280	280	280	
g	3	bez dodatku			100	100
g	3				560	560
h	2	bez dodatku			100	100
h	2				800	800

Zastrzeżenia patentowe

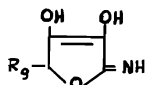
1. Sposób supersensybilizacji chlorowcosrebro-
wych emulsji fotograficznych, **znamienny tym**,
że emulsję uczuloną za pomocą barwnika
o wzorze 1, w którym R_1 , R_2 i R_3 oznaczają
grupę alkilową, aralkilową, hydroksyalkilową,
karboksyalkilową, sulfoalkilową, lub siarczano-
alkilową, R_4 — grupę alkilową, aryłową, aral-
kilową, lub cykloalkilową, n_1 i $n_2 = 0$ lub 1,
 $m_1 = 1$ lub 2, $m_2 = 0, 1, 2$ lub 3, L oznacza
ewentualnie podstawioną grupę metinową, Z_1
i Z_2 — atomy niezbędne do uzupełnienia hete-
rocyclicznego pięcio- lub sześcioczłonowego
pierścienia, a X oznacza anion, poddaje się su-
persensybilizacji za pomocą podstawionej aro-
matycznej aminy o wzorze 2, w którym R_5
i R_6 oznaczają grupę acylową, karbamylową,
s — triazynyłową, a A — resztę aromatyczną,
ewentualnie podstawioną grupami sulfonowy-
mi, jak na przykład, dwufenyłową, stilbenową,
dwubenzylową, dwufenyloaminową albo dwufe-
nylosulfonową i za pomocą środka redukujące-
go o wzorze 3, w którym Z_3 oznacza atomy
niezbędne do uzupełnienia pierścienia benzeno-
wego, γ — laktonowego, tetronimidowego, piro-
nimidowego, furanowego lub pirolowego, $n_3 = 0$
lub 1, a L oznacza ewentualnie podstawioną
grupę metinową, przy czym grupy OH we wzo-
rze 3 mogą być zestryfikowane.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamiennym tym**, że
jako podstawioną aminę aromatyczną stosuje
się pochodną bis-triazynyloaminodwubenzylu
o wzorze 4, w którym R_7 i R_8 oznaczają grupę
hydroksylową, aminową, podstawioną grupę

- aminową, acyloaminową, podstawioną grupę
mocznikową lub atomy chlorowca.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako aromatyczną aminę stosuje się pochodną
bis-triazynyloaminostilbenu o wzorze 5, w któ-
rym R_7 i R_8 mają znaczenie wyżej podane.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako aromatyczną aminę stosuje się pochodną
bis-triazynyloaminodwufenylu o wzorze 6, w
którym R_7 i R_8 mają znaczenie wyżej podane.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**,
że jako środek redukujący stosuje się 1, 2-
lub 1, 4-dwuhydroksybenzen albo ich pochod-
ne.
6. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że
jako środek redukujący stosuje się kwas l-as-
korbinowy, ewentualnie w postaci związku
kompleksowego.
7. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że
jako środek redukujący stosuje się tetronimid
o wzorze 16, w którym R_9 oznacza grupę ary-
łową lub heteroaryłową.
8. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że
jako środek redukujący stosuje się pironimid
o wzorze 17, w którym R_9 i R_{10} oznaczają gru-
pę aryłową lub heteroaryłową.
9. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że
jako środek redukujący stosuje się pochodną
dwuhydroksyfuranu lub pochodną dwuhydro-
ksypirołu o wzorze 18, w którym R_{11} oznacza
grupę alkilową, a Q — grupę N — aryłową
lub atom tlenu.

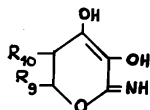




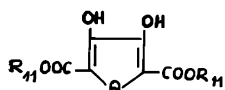
WZÓR 14



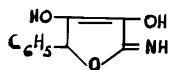
WZÓR 15



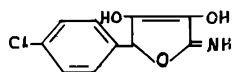
WZÓR 16



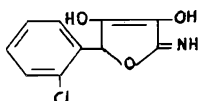
WZÓR 17



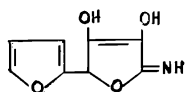
WZÓR 18



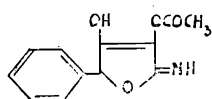
WZÓR 19



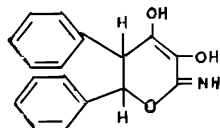
WZÓR 20



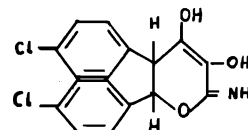
WZÓR 21



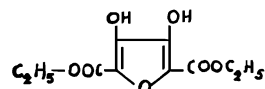
WZÓR 22



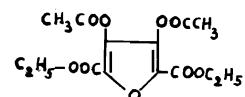
WZÓR 23



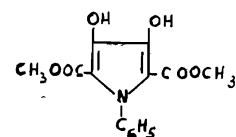
WZÓR 24



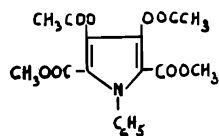
WZÓR 25



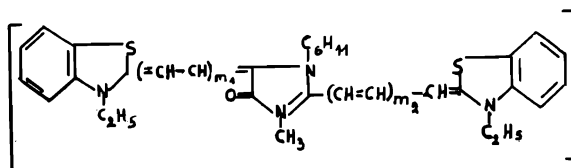
WZÓR 26



WZÓR 27



WZÓR 28



WZÓR 29