

Wydano 10 maja 1943

URZĄD PATENTOWY  
w WARSZAWIE 6030 S/24  
OPIS PATENTOWY

---

Nr 31537

Kl. 57 b, 18'08

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

**Sposób otrzymywania czarno-białych obrazów fotograficznych,  
niezawierających srebra, np. na błonach do zapisu dźwięku,  
oraz materiał fotograficzny do wykonywania tego sposobu**

Zgłoszono 20 listopada 1937

Udzielono 8 marca 1943

Pierwszeństwo: 26 listopada 1936 (Niemcy)

Wiadomo, że barwne obrazy fotograficzne, niezawierające srebra, otrzymuje się przez przeprowadzanie w odpowiedni sposób obrazów srebrowych w obrazy barwnikowe. Proponowano zwłaszcza, aby w emulsjach chlorowcosrebrowych, które zawierają składniki barwników, wytwarzać obraz barwnikowy przez wywoływanie chromogeniczne, albo przez azo-sprzęganie. Przy otrzymywaniu obrazów przez wywoływanie chromogeniczne składnik barwnika był dodawany również do wywoływacza. Jeżeli obraz srebrowy nie został już uprzednio usunięty przy wytwarzaniu obrazu barwnikowego, jak to zachodzi np. w tak zwanym sposobie ługo-

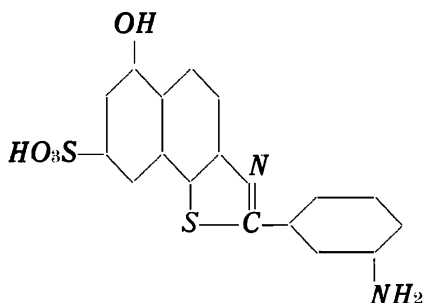
wania, wówczas usuwa się go dodatkowo później za pomocą znanych rozpuszczalników srebra.

Stwierdzono, że można otrzymywać czarno-białe obrazy niezawierające srebra, jeżeli do emulsji chlorowcosrebrowej albo do wywoływacza dodaje się produktów tworzących barwniki i dających się przeprowadzać w czarne barwniki. Rodzaj traktowania emulsji chlorowcosrebrowych w celu wytworzenia czarnego obrazu barwnikowego dobiera się w zależności od rodzaju użytych produktów tworzących barwniki.

W przypadku stosowania składników barwników do wywoływania chromoge-

nicznego przeprowadza się je za pomocą odpowiednich wywoływaczy bezpośrednio w obrazie barwnikowe. Składnik barwnika może przy tym znajdować się w emulsji lub w wywoływaczu.

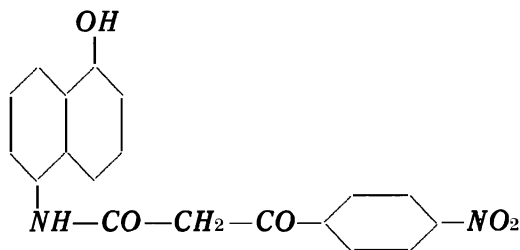
Jako składniki barwników szczególnie korzystnymi są według wynalazku niniejszego te, w których grupa sprzęgająca jest połączona z resztą wielordzeniową, np. 1, 2-oksynaftoyloaminokarbazol albo kwas aminofenylooksynaftotiazolosulfonowy o wzorze następującym:



Następnie można również otrzymywać składniki, nadające się do niniejszego celu, przez skondensowanie wielu składników barwników, które, stosowane oddzielnie, dają przy barwnym wywoływaniu rozmaite barwy. Na przykład można kondensować składniki, które tworzą niebieskie, zielone, czerwone barwniki, albo też składniki, które przy barwnym wywoływaniu dają barwy uzupełniające, np. błękit i żółcień. Częsteczki tych składników barwników mogą być połączone w znany sposób, np. za pomocą wiązania, uzyskanego poprzez grupy karboksylowe, aminowe, wodorotlenowe lub sulfonowe, przy czym otrzymuje się amidy kwasów lub estry.

W celu zwiększenia zawartości czerni w otrzymanym barwniku można następnie do cząsteczki wzmiankowanych składników barwników wprowadzać odpowiednie podstawniki, np. grupy nitrowe lub chlorowcowe; odpowiednim składnikiem barw-

nika jest np. *p*-nitrobenzoyloaceto-5-oksynaftyloamid o wzorze następującym:



Te składniki barwników można wywoływać za pomocą zwykłych wywoływaczy barwnych, np. *p*-dwuetyloaminoaniliny. Absorpcję otrzymanych barwników można następnie jeszcze bardziej powiększyć przez zastosowanie wyżej wymienionych podstawników, np. grup nitrowych i chlorowców.

Przy dodawaniu składników barwników do emulsji chlorowcosrebrowych celowe jest stosowanie takich składników, jakie w razie wprowadzenia określonych reszt cząsteczek stają się w znany sposób odpornymi na dyfuzję względem środka wiążącego. Takie grupy są opisane w patentach polskich nr 28 202, nr 29 854, nr 29 424, nr 29 857. Następnie składniki barwników można uczynić odpornymi na dyfuzję, jeżeli się do nich wprowadza łańcuchy węglowe o więcej niż pięciu atomach węgla lub reszty wielopeptydowe (według patentów włoskich nr nr 344 648 i 344 649) albo reszty węglowodanowe (według patentu polskiego nr 29 858). Składniki barwników odporne na dyfuzję otrzymuje się również przez wprowadzanie składników lub produktów przemiany żywic naturalnych. Składniki lub produkty przemiany żywic naturalnych, wchodzące w dany przypadek w grę jako podstawniki, muszą zawierać zdolną do reakcji grupę, np. grupę karboksylową lub wodorotlenową, za pomocą której mogą one być związane chemicznie z produktem tworzącym barwnik. Tego rodzaju produk-

tami żywcowymi są np. kwas  $\alpha$ -pimaroabietynowy, kwas  $\beta$ -pimaroabietynowy, kwas pinoabietynowy, kwas abietynowy, kwas dwuhdropinoabietynowy, kwas siarezynolowy, kwas sumarezynolowy,  $\alpha$ -amyryna,  $\beta$ -amyryna, jak również rozmaite rezinole, następnie zaś substancje gorzkie, jak np. humulon chmielu.

Łączenie tych produktów żywcowych z produktem tworzącym barwnik uskutecznia się w znany sposób bądź przez wytwarzanie wiązania estrowego względnie amido-kwasowego pomiędzy grupami oksy względnie aminowymi produktu tworzącego barwnik i grupami kwasowymi kwasu żywcowego, bądź też przez wytwarzanie wiązania o charakterze eterowym, np. pomiędzy grupami wodorotlenowymi rezinoli i grupami wodorotlenowymi produktu tworzącego barwnik.

Składniki barwników odporne na dyfuzję można również otrzymywać przez wprowadzanie w charakterze podstawników reszt sterynowych lub reszt produktu przemiany sterynu, powstającego podczas procesu chemicznego lub biologicznego. Tego rodzaju związkami są np. cholesteryna lub inne steryny, kwas cholesterynowy, chlorek cholesterylu, cholesteryloamina i odpowiednie związki innych sterynu, następnie kwasy żółciowe, np. kwas cholowy, kwas cholanowy, kwas etiobilianowy, kwas lithocholowy, kwas deoksycholowy. Wymienione związki znajdują się częściowo w przyrodzie, po części zaś otrzymuje się je przez utleniające rozszczepianie lub inne chemiczne działanie, któremu poddaje się steryny.

Wiązanie tych sterynu i produktów ich przemiany ze składnikami barwników uskutecznia się zawsze za pomocą zdolnych do reakcji atomów lub grup atomów łączących się ze sterynami lub produktami ich przemiany. Tego rodzaju grupami są np. grupy aminowe, karboksylowe, grupy oksy i chlorowce.

Następnie składniki barwników odporne na dyfuzję otrzymuje się według patentu polskiego nr 30 340 przez łączenie grup, wywołujących zabarwienie, w cząsteczkę łańcuchową.

Jako składniki barwników, odporne na dyfuzję, należy wymienić np. *N*-dodecylo-1,2-oksynaftoyloaminokarbazol, kwas dodecyloaminofenylooksynaftotiazolosulfonowy, 4- $\alpha$ -oksynaftoylo-4'-*p*-nitrobenzoyloacetylodwuchlorobenzydyd.

Jeżeli składnik barwnika nie daje przy chromogenicznym wywoływaniu dostatecznie ciemnego odcienia zabarwienia, to można obraz barwnikowy, otrzymany przez wywoływanie chromogeniczne, przeprowadzić w ciemniejszy barwnik przez dodatkowe traktowanie; np. można stosować składnik barwnika, dający przy wywołaniu chromogenicznym barwnik, zawierający jeszcze jedną lub większą liczbę wolnych grup aminowych, które po zdwuazowaniu można sprzęgać z azoskładnikami, albo też można ewentualnie wytwarzać głębsze odcienie przez działanie dwuazozwiązkami na składniki, zawierające zdolne do sprzęgania grupy, jak  $NH_2$ ,  $OH$  lub podobne. W przypadku stosowania składników barwników do wywoływania chromogenicznego obrazu można wytwarzać przez wywoływanie zwykle lub odwracalne, np. według sposobu opisanego w patencie polskim nr 30 031 i patencie francuskim nr 823 600. Po wywołaniu srebro usuwa się z warstwy w znany sposób, np. za pomocą osłabiacza Farmera.

Można stosować odporne na dyfuzję składniki barwników według patentu francuskiego nr 787 388. Do tego celu nadają się również czułe na światło warstwy według patentu polskiego nr 29 855.

Otrzymywanie obrazów czarno-białych według sposobu niniejszego jest szczególnie korzystne, ponieważ srebro stosowane do wytwarzania warstw emulsji zostaje

całkowicie odzyskane w zakładach zajmujących się wywoływaniem. Ma to oczywiście wielkie znaczenie gospodarcze ze względu na wartość srebra.

Sposób niniejszy daje się zastosować we wszystkich przypadkach, w których dotychczas stosowano czarno-białe obrazy srebrówce, zwłaszcza zaś do filmów dźwiękowych. Przez odpowiedni dobór składników barwników można w szerokich granicach zmieniać odcień obrazu. Można też ewentualnie stosować mieszaninę kilku składników barwników. Składniki barwników można umieszczać w jednej lub kilku warstwach, które z kolei mogą być umieszczone po jednej lub po obydwóch stronach nośnika warstw. Według sposobu niniejszego można wytwarzać zarówno obrazy do oglądania w świetle przechodzącym, jak i obrazy do oglądania w świetle odbitym. Otrzymywane obrazy wyróżniają się szczególnie drobnoziarnistością i z tego powodu nadają się do uzyskiwania powiększeń.

### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania czarno-białych obrazów fotograficznych, niezawierających srebra, np. na błonach do zapisu dźwięku, znamienny tym, że do emulsji chlorowcosrebrówce dodaje się składników barwników, dających się przeprowadzać w czarne barwniki, i następnie emulsje te wywołuje się chromogenicznie.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że warstwy emulsji chlorowcosrebrówce wywołuje się chromogenicznie stosując do tego celu wywoływacz zawierający składnik barwnika.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że składnik barwnika, dający

czarny barwnik w warstwach emulsji chlorowcosrebrówce, czyni się w znany sposób odpornym na dyfuzję.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że barwnik wytwarza się przez azo-sprzęganie.

5. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że w warstwach emulsji chlorowcosrebrówce lub w wywoływaczu stosuje się mieszaninę kilku składników barwników.

6. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że odcień barwy w utworzonym barwniku polepsza się przez wprowadzanie doń odpowiednich podstawników.

7. Sposób według zastrz. 6, znamienny tym, że utworzony barwnik, zawierający jeszcze wolną grupę aminową, po uprzednim zdwuazowaniu sprzęga się z azo-składnikiem w celu poprawienia odcienia barwy.

8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że utworzony barwnik, zawierający jeszcze wolną grupę  $NH_2$  lub  $OH$ , sprzęga się ze związkiem dwuazowym w celu poprawienia odcienia barwy.

9. Materiał fotograficzny do wykonywania sposobu według zastrz. 1 oraz 3—8, znamienny tym, że posiada umieszczoną na nośniku warstw jedną lub większą liczbę emulsji chlorowcosrebrówce, zawierających jeden lub większą liczbę odpornych na dyfuzję składników barwników, które dają się przeprowadzać w czarne barwniki.

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