

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29424.

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

**Sposób wytwarzania warstw emulsji chlorowcosrebowej
do fotografii wielobarwnej.**

546, 7/26
603c, 7/26

Zgłoszono 17 lipca 1936 r.

Udzielono 4 grudnia 1940 r.

Pierwszeństwo: 7 sierpnia 1935 r. dla zastrz. 1—7; 21 lutego 1936 r. dla zastrz. 8;
19 maja 1936 r. dla zastrz. 9—13 (Niemcy).

Przy wytwarzaniu fotografii wielobarwnej na emulsjach i warstwach filtrowych nałożonych na siebie należy dbać o to, aby barwniki znajdujące się w tych warstwach, związki wytwarzające barwniki lub składniki barwników nie ulegały dyfuzji.

Według niektórych sposobów do warstw chlorowcosrebowych przed naswietlaniem ich dodawano produktów pośrednich, niezbędnych do wytworzenia barwników w postaci nierozpuszczalnych osadów lub związków zespolonych.

Stwierdzono obecnie, że składniki barwników lub produkty pośrednie można uczynić niedyfundującymi przez wprowadzenie do ich cząsteczki alifatycznego

łańcucha węglowego, zawierającego więcej niż 5 atomów węgla. Wprowadzanie reszty alifatycznej może być dokonywane w znany sposób. Można np. wytworzyć związek o charakterze amidu kwasu przez wprowadzenie reszty kwasu alifatycznego, zawierającego co najmniej 5 atomów węgla w cząsteczce, do grupy aminowej związku wytwarzającego barwnik lub produktu pośredniego albo też przez związanie grupy kwasowej związku wytwarzającego barwnik lub produktu pośredniego z aminą alifatyczną, zawierającą więcej niż 5 atomów węgla w cząsteczce. Można również grupę wodorotlenową związku wytwarzającego barwnik względnie produktu pośredniego acylować za pomo-

czą chlorobezwodników kwasów alifatycznych, zawierających więcej niż 5 atomów węgla w cząsteczce, albo syntetycznie wytwarzać związki wytwarzające barwnik lub produkty pośrednie z produktów wyjściowych, które zawierają już łańcuch alifatyczny, zawierający więcej niż 5 atomów węgla. Stosując dostatecznie dużą resztę alifatyczną, np. resztę kwasu stearynowego, zapobiega się zupełnie wszelkiej dyfuzji składników barwnika przy nakładaniu dalszych warstw lub przy wywoływaniu gotowego wielowarstwowego materiału fotograficznego. Wprowadzenie tego łańcucha węglowego nie wpływa ujemnie na ich rozpuszczalność w wodzie.

Okazuje się jednak, jak następnie wykryto, że korzystną jest rzeczą wprowadzenie do cząsteczki składnika, wytwarzającego barwnik, specjalnych grup, np. sulfonowych, powodujących rozpuszczalność w wodzie. Na przykład, związki wytwarzające barwnik lub produkty pośrednie, które są bądź same przez się nierozpuszczalne i nie tworzą soli rozpuszczalnych w wodzie, bądź też wskutek wprowadzenia alifatycznego łańcucha węglowego, który czyni je odpornymi na dyfuzję, straciły swą rozpuszczalność w wodzie, można uczynić ponownie rozpuszczalnymi w wodzie lub nadać im zdolność wytwarzania soli rozpuszczalnych w wodzie, przy czym nie ma obawy, że przy traktowaniu warstw emulsji wodnymi roztworami nastąpi dyfuzja tych związków.

Do tego celu nadają się zwłaszcza takie związki wytwarzające barwnik lub produkty pośrednie, których reszta alifatyczna, nadająca im odporność na dyfuzję, posiada wiązanie podwójne, ponieważ wiązania podwójne dają się z łatwością sulfonować w takich warunkach, które wykluczają sulfonowanie w miejscach niepożądanych. Inna możliwość

wprowadzenia do łańcucha alifatycznego grupy wywołującej rozpuszczalność związku w wodzie polega na tym, że grupę aminową związku wytwarzającego barwnik lub produktu pośredniego, zawierającego grupy aminowe, poddaje się działaniu chlorowcobezwodnika kwasu chlorowcotłuszczowego, po czym atom chlorowca w reszcie tłuszczowej wymienia się na grupę sulfonową przez gotowanie z siarczynem sodowym.

Przez kojarzenie łańcucha węglowego o więcej niż 5 atomach węgla z grupami powodującymi rozpuszczalność w wodzie można stosowane związki wytwarzające barwnik względnie produkty pośrednie utrzymywać w stanie rozpuszczalnym w wodzie względnie czynić je rozpuszczalnymi w wodzie i jednocześnie nadawać im całkowitą odporność na dyfuzję w zawierających je warstwach emulsji. Dopiero obie te właściwości, skojarzone ze sobą, umożliwiają w łatwy sposób otrzymywanie zadowalających obrazów wielobarwnych.

Jako związki wytwarzające barwniki, które podlegają przemianie w roztworach węglanów lub wodorotlenków potasowych z produktami utlenienia wywołującego, należy np. wymienić: fenole, naftole, aminonaftole, aniliny, naftyloaminy, poza tym wszystkie związki, które posiadają czynnie reagującą grupę metylenową, np. ester kwasu acetylooctowego, ester kwasu cyjanooctowego, ester kwasu benzoylooctowego, benzoyloacetonitryle, hydroindenony, pirazolony, kumarony, oksytionafteiny i podobne związki.

Poniższe przykłady obejmują zastosowanie sposobu według wynalazku zarówno przy wywoływaniu chromogenicznym warstw zawierających składniki barwników względnie związki wytwarzające barwnik, jak i przy wytwarzaniu obrazu barwnikowego ze składników wytwarzających barwniki.

Przykład I. 1 mol 1 - (*p* - aminofenylo) - 3 - metylo - 5 - pirazonu (w stanie wolnym lub pod postacią chlorowodoru) rozpuszcza się w suchej pirydynie i zadaje 1 molem chlorobezwodnika kwasu stearynowego. Po ogrzaniu na kąpeli wodnej w ciągu 1 godziny produkt reakcji zostaje wyosobniony przez wylanie go do wody. 4 g 1 - (*p* - stearyloaminofenylo) - 3 - metylo - 5 - pirazonu rozpuszcza się w 3 cm³ 20% - owego ługu sodowego i około 50 cm³ wody, po czym dodaje się 1 000 g fotograficznej emulsji chlorowcosrebrowej.

Przykład II. 1 mol 1 - (*m* - aminofenylo) - 3 - metylo - 5 - pirazonu rozpuszcza się w suchej pirydynie i zadaje 1 molem chlorobezwodnika kwasu olejowego. Po ogrzaniu na kąpeli wodnej w ciągu 1 godziny produkt reakcji zostaje wyosobniony przez wylanie go do wody. 4 g 1 - (*m* - olejloaminofenylo) - 3 - metylo - 5 - pirazonu rozpuszcza się w 3 cm³ 20% - owego ługu sodowego i 50 cm³ wody, po czym dodaje się 1 000 g emulsji chlorowcosrebrowej.

Przykład III. 1 mol decyloaminy rozpuszcza się w suchej pirydynie i zadaje 1 molem chlorku 1 - oksy - 2 - naftoylu. Po ogrzaniu na kąpeli wodnej w ciągu 1 godziny produkt reakcji zostaje wyosobniony przez wylanie go do wody. 4 g decylo - 1 - oksy - 2 - naftoyloaminy rozpuszcza się w 5 cm³ 20% - owego ługu sodowego i około 50 cm³ metanolu, po czym dodaje się 1 000 g fotograficznej emulsji chlorowcosrebrowej.

Blonę wielowarstwową wytwarza się np. w sposób następujący.

Na nośnik warstw nakłada się najpierw warstwę uczulonej panchromatycznie emulsji chlorowcosrebrowej, zawierającą na 1 kg emulsji 10 g decylo - 1 - oksy - 2 - naftoyloaminy.

Następnie nakłada się bezpośrednio warstwę uczulonej ortochromatycznie

emulsji, zawierającą na 1 kg emulsji 10 g 1 - (*m* - stearyloaminofenylo) - 3 - metylo - 5 - pirazonu.

Następną z kolei jest warstwa pośrednia, zawierająca żółty barwnik dający się wymywać lub bielić.

W końcu nakłada się nieuczuloną warstwę emulsji, zawierającą na 1 kg emulsji 10 g *p* - anizydu kwasu dekanoyloaminobenzoylooctowego o wzorze $C_9H_{19} \cdot CONH \cdot C_6H_4CO \cdot CH_2CO \cdot NHC_6H_4OCH_3$.

Warstwy emulsji można również nakładać i w inny sposób. Można również zastosować i dalsze warstwy filtrowe.

Przykład IV. *p* - aminobenzoyloacetanilid przemienia się za pomocą chlorku laurylu w *p* - lauryloaminobenzoyloacetanilid.

5 g *p* - lauryloaminobenzoyloacetanilidu rozpuszcza się z dodatkiem 2 cm³ 50% - owego ługu sodowego w 50 cm³ metanolu, po czym otrzymany roztwór dodaje się do 1 kg emulsji chlorowcosrebrowej. Płyty fotograficzne, pokryte tą emulsją, dają po wywołaniu za pomocą *p* - dwuetyloaminoaniliny obraz o żółtym zabarwieniu.

Przykład V. Kwas *m* - aminobenzoyloacetanilido - *p'* - karbonowy przemienia się za pomocą chlorobezwodnika kwasu stearynowego w kwas *m* - stearyloaminobenzoyloacetanilido - *p'* - karbonowy.

5 g kwasu *m* - stearyloaminobenzoyloacetanilido - *p'* - karbonowego rozpuszcza się z dodatkiem 5 cm³ 20% - owego ługu sodowego w 50 cm³ metanolu, po czym dodaje go do 1 kg emulsji chlorowcosrebrowej. Warstwy fotograficzne, odlane z tej emulsji, dają po wywołaniu za pomocą *p* - dwuetyloaminoaniliny obraz o żółtym zabarwieniu.

Przykład VI. 1 mol kwasu fenylohydrazyno - 3 - sulfonowego kondensuje się z 1 molem estru *p* - nitrobenzoylooctowego, przy czym otrzymuje się 1 - (*3'* - sul-

fofenylo) - 3 - (4'' - nitrofenylo) - 5 - pirazon, który po zredukowaniu w znany sposób daje 1 - (3' - sulfofenylo) - 3 - (4'' - aminofenylo) - 5 - pirazon. Następnie do grupy aminowej tego związku wprowadza się resztę kwasu stearynowego.

10 g soli sodowej 1 - (3' - sulfofenylo) - 3 - (4'' - stearyloaminofenylo) - 5 - pirazonu rozpuszcza się w 50 cm³ wody, po czym otrzymany roztwór dodaje się do 1 kg emulsji chlorowcosrebrowej. Warstwy fotograficzne, odlane z tej emulsji, dają po wywołaniu *p* - dwuetyloaminoaniliną obraz o czerwonym zabarwieniu z niebieskim odcieniem.

Przykład VII. 1 - (*m* - stearyloaminofenylo) - 3 - metylo - 5 - pirazon, opisany w przykładzie III, sulfonuje się w stężonym kwasie siarkowym za pomocą 15% - owego oleum. Grupa sulfonowa wstępuje przy tym prawdopodobnie w położenie meta do grupy acyloaminowej.

10 g soli sodowej 1 - (5' - sulfo - 3' - stearyloaminofenylo) - 3 - metylo - 5 - pirazonu rozpuszcza się w 50 cm³ wody, po czym otrzymany roztwór dodaje się do 1 kg emulsji chlorowcosrebrowej. Warstwy fotograficzne, odlane z tej emulsji, dają po wywołaniu *p* - dwuetyloaminoaniliną obraz o czerwonym zabarwieniu z żółtym odcieniem.

Przykład VIII. $\frac{1}{10}$ mola mono - stearylofenylenodwuaminy (o punkcie topnienia 104°) przemienia się w pirydynie za pomocą $\frac{1}{10}$ mola chlorobezwodnika kwasu 1 - oksynaftoesowego w 1 - *N* - stearylo - 4 - *N* - (1' - oksy - 2' - naftoylo) - fenylenodwuaminę. Otrzymany produkt przemiany rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym i sulfonuje za pomocą oleum.

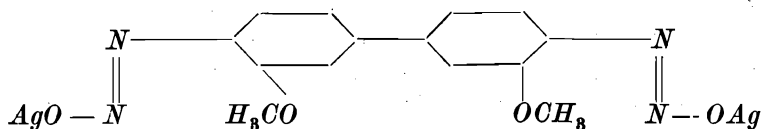
5 g 1 - *N* - stearylo - 4 - *N* - (1' - oksy - 2' - naftoylo) - fenylenodwuaminosulfonianu sodowego rozpuszcza się w 50 cm³ wody, po czym otrzymany roztwór dodaje do 1 kg emulsji chlorowcosrebrowej. Warstwy odlane z tej emulsji dają przy wywoływaniu dwumetyloaminoaniliną niebieski obraz.

Przykład IX. Aminofenylometrylopiirazon kondensuje się z chlorobezwodnikiem kwasu olejowego, a otrzymany produkt kondensacji sulfonuje. Produktu tego dodaje się do fotograficznej emulsji chlorowcosrebrowej, która daje przy wywoływaniu za pomocą *p* - dwumetyloaminoaniliny czerwone zabarwienie.

Przykład X. Chlorobezwodnik kwasu α - oksynaftoesowego kondensuje się z oleyloaminą, po czym produkt kondensacji sulfonuje. Fotograficzna emulsja chlorowcosrebrowa, do której dodano tego produktu kondensacji, daje przy wywoływaniu niebieskie zabarwienie.

Przykład XI. *p* - aminobenzoyloacetanilid kondensuje się z bromobezwodnikiem kwasu α - bromostearynowego, po czym produkt kondensacji gotuje się z siarczynem sodowym. Otrzymany produkt daje przy wywoływaniu żółte zabarwienie.

Przykład XII. 1 kg emulsji bromosrebrowej zadaje się wodnym roztworem 15 g soli sodowej kwasu 4'' - stearyloaminobenzoylo - 3' - aminobenzoyloamino - 8 - oksynaftaleno - 3,6 - dwusulfonowego, po czym emulsję tę stosuje się do odlewania warstw. Po wysuszeniu, naświetleniu, wywołaniu i utrwaleniu obraz srebrowy przemienia się w znany sposób w obraz dwuanizydyno - bis - antidwuazanowy. Wzór chemiczny tego związku jest następujący.



Po zanurzeniu tego obrazu w rozcieńczonym kwasie powstaje obraz z niebieskiego barwnika azowego.

Jeżeli zamiast wymienionej pochodnej *H* - kwasu zastosować kwas 4'' - stearylaminobenzoylo - 3' - aminobenzoylo - 2 - amino - 5 - naftolo - 7 - sulfonowy, wówczas otrzymuje się obraz z niebiesko-czerwonego barwnika, w przypadku zaś stosowania produktu kondensacji bromobezwodnika kwasu bromostearynowego i anilidu kwasu *p* - aminoacetylooctowego, wygotowanego z siarczynem sodowym, otrzymuje się obraz z żółtego barwnika.

Z łatwością można stwierdzić, że przez odpowiednie uczulanie i umieszczanie tych trzech warstw na nośniku otrzymuje się materiał do fotografii w barwach naturalnych, przy czym nie jest konieczne stosowanie emulsji potraktowanych wstępnie w powyżej opisany sposób do wytwarzania wszystkich trzech warstw. Na przykład, warstwy dające obrazy czerwony i żółty można umieścić po jednej stronie nośnika, podczas gdy po drugiej jego stronie nakłada się emulsję nie zadaną żadnym składnikiem, w której obraz barwnikowy wytwarza się według jednego ze znanych sposobów, np. przez tonowanie. W celu zwiększenia ostrości można w przypadku materiału wielowarstwowego umieścić pomiędzy warstwami dającymi obraz barwnikowy odpowiednie świetlne warstwy filtrowe albo też same warstwy zawierające barwnik zafarbować odpowiednim barwnikiem filtru świetlnego.

Przykład XIII. Do żelatyny względnie emulsji chlorowcosrebrowej dodaje się aminy ulegające dwuazowaniu, np. *p* - amino - dodecylobenzenu lub *o* - aminosulfooleylobenzenu. Obraz srebrowy zostaje w znany sposób przeprowadzony w nierozpuszczalny związek azotynowy. Po przeprowadzeniu w dowolny sposób dwuazowania otrzymuje się w obecności

drugiego składnika sprzęgania azowego obraz barwnikowy. Drugi składnik sprzęgania azowego może się już przed tym znajdować w warstwie obok dającej się dwuazować aminy, przy czym w dowolny sposób można mu nadać właściwość nie ulegania dyfuzji.

Przykład XIV. 1 kg emulsji bromosrebrowej zadaje się wodnym roztworem soli sodowej kwasu 6 - undecylo - 2 - oksy - 1 - benzoosowego i odlewa z niej warstwy. Po wywołaniu, utrwaleniu i wybieleniu obrazu srebrowego, wytworzonego w tej warstwie, adsorbuje się w znany sposób na żelazicyjanku srebra związek dwuazowy, otrzymany z 4 - aminodwufenyloaminy. Po wymyciu wodą przeprowadza się sprzęganie przez zanurzenie do 10%-owego roztworu sody, przy czym otrzymuje się żółty obraz barwnikowy. Do emulsji w dowolnej chwili przed odlaniem warstw można dodać amidu kwasu tłuszczowego amidowanego leukozwiązku, np. aminoindoksyłu, po czym leukozwiązek ten utlenia się w znany sposób na barwnik poprzez obraz z dwuchromianu ołowiu w miejscach zawierających metal.

Reakcje w przytoczonych przykładach nie muszą być przeprowadzane bezpośrednio przez obraz srebrowy. Można również żelatyny względnie emulsje chlorowcosrebrowe, zawierające produkty pośrednie barwników uodpornione na dyfuzję, w znany sposób utwardzać w miejscach występowania obrazu albo w miejscach wolnych od osadu metalu, a następnie przez sprzęganie azowe albo utlenianie lub w inny odpowiedni sposób wytwarzać na utwardzonych lub nieutwardzonych miejscach obraz barwnikowy.

Przykład XV. 1 mol 5 - amino - 1 - naftolu rozpuszcza się w suchej pirydynie i do otrzymanego roztworu dodaje się 1 mol chlorobezwodnika kwasu kaprylowego o wzorze $C_7H_{15}COCl$. Po jednego-

dzinnym ogrzewaniu na łaźni wodnej wydziela się żądany produkt przez wylanie go na wodę. 4 g otrzymanego 5 - kapryloamino - 1 - naftolu rozpuszcza się w 5 cm³ 20% - owego roztworu wodorotlenku sodu i 50 cm³ metanolu i otrzymany roztwór dodaje do 1 000 g emulsji chlorowcosrebrowej .

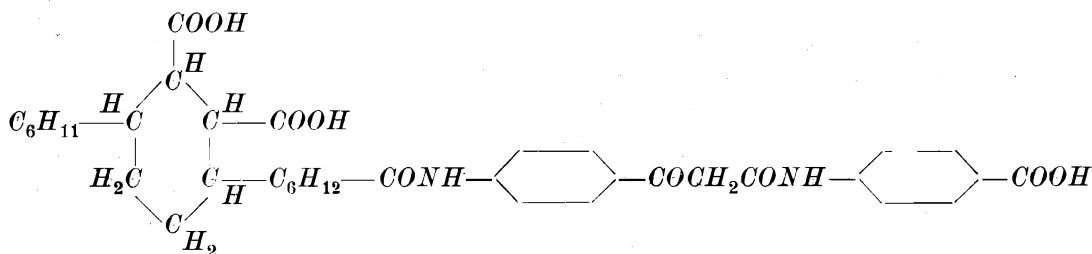
Przykład XVI. 1 mol 1,4' - aminofenylu - 3 - metylo - 5 - pirazolonu rozpuszcza się w suchym toluenie i po zadaniu 1 molem jodku cetylu gotuje 5 godzin. Toluenu odpędza się następnie parą wodną, z pozostałości zaś otrzymuje się 4' - cetyloamino - 1 - fenylo - 3 - metylo - 5 - pirazon przez ostudzenie i zobojętnienie tych pozostałości sodą.

Przykład XVII. 1 mol dodecyloaniliny rozpuszcza się w suchym ksylenu i za-

daje po kropli w temperaturze wrzenia ksylenu 1 molem estru benzoylowego kwasu octowego w takim stopniu, w jakim oddestylowuje wolny alkohol. Z chwili, gdy 1 mol alkoholu został już oddestylowany, uwalnia się pozostałość od ksylenu za pomocą pary wodnej i otrzymuje anilid benzoylooctowododecyłowy.

Przykład XVIII. Do emulsji chlorowcosrebrowej dodaje się bromku trójetanolo - α - stearylo - 3' - amino - (1 - fenylo - 3 - metylopirazono) - amonowego. Wywołuje on czerwone zabarwienie.

Przykład XIX. Do emulsji chlorowcosrebrowej dodaje się *p* - karboksyanilidu kwasu 4 - heksylo - 2,3 - dwukarboksycykloheksylo - enantoyloamino - benzoylooctowego



Wywołuje on żółte zabarwienie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania warstw emulsji chlorowcosrebrowej do fotografii wielobarwnej przez dodawanie do emulsji związków wytwarzających barwnik, znamienny tym, że jako związki wytwarzające barwnik stosuje się substancje zawierające w cząsteczce ewentualnie podstawiony alifatyczny łańcuch węglowy, złożony z co najmniej 5 atomów węgla.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako związki wytwarzające barwnik stosuje się substancje zawierające w cząsteczce alifatyczny nienasyco-

ny łańcuch węglowy, złożony z co najmniej 5 atomów węgla.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że jako związki wytwarzające barwnik stosuje się substancje, których grupa aminowa jest połączona z alifatycznym łańcuchem węglowym, złożonym z co najmniej 5 atomów węgla.

4. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że jako związek wytwarzający barwnik stosuje się związek, który zawiera resztę kwasową, połączoną z aminą alifatyczną, zawierającą łańcuch węglowy, złożony z co najmniej 5 atomów węgla.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako związek wytwarzający

barwnik stosuje się 1 - (*p* - stearyloaminofenylo) - 3 - metylo - 5 - pirazonon, otrzymany przez kondensację 1 - (*p* - aminofenylo) - 3 - metylo - 5 - pirazononu z chlorobezwodnikiem kwasu stearynowego w obecności zasadowych środków kondensujących.

6. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tym, że jako związek wytwarzający barwnik stosuje się 1 - (*m* - olejloamino-fenylo) - 3 - metylo - 5 - pirazonon, który otrzymuje się przez kondensację 1 - (*m* - aminofenylo) - 3 - metylo - 5 - pirazononu z chlorobezwodnikiem kwasu olejowego w obecności zasadowych środków kondensujących.

7. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tym, że jako związek wytwarzający barwnik stosuje się oktodecylo - 1 - oksy - 2 - naftoyloaminę, którą się otrzymuje przez kondensację 1 - oksy - 2 - naftoylo-chlorku z oktodecyloaminą w obecności zasadowych środków kondensujących.

8. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tym, że jako związek wytwarzający barwnik stosuje się związek zawierający grupy powodujące rozpuszczalność w wodzie.

9. Sposób według zastrz. 8, znamien-

ny tym, że jako związek wytwarzający barwnik stosuje się związek zawierający w łańcuchu węglowych grupy powodujące rozpuszczalność w wodzie.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9, znamien-ny tym, że jako związek wytwar-zający barwnik stosuje się związek, któ-ry stanowi jeden składnik barwnika azo-wego.

11. Sposób według zastrz. 10, zna-mienny tym, że jako związek wytwarza-jący barwnik stosuje się związek, który zawiera jedną lub wiele dających się dwuazować grup aminowych.

12. Sposób według zastrz. 11, zna-mienny tym, że do emulsji obok dające-go się dwuazować związku wytwarzające-go barwnik dodaje się związku nadające-go się do sprzęgania azowego i nie ulega-jącego dyfuzji.

13. Sposób według zastrz. 1 — 10, znamien-ny tym, że do emulsji dodaje się związku wytwarzającego barwnik przez utlenianie.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.

Zastępca: inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.