

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30415

Kl. 57 b, 18/08
G03c 7/26

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

Sposób wytwarzania obrazów fotograficznych, zwłaszcza barwnych

Zgłoszono 2 listopada 1937

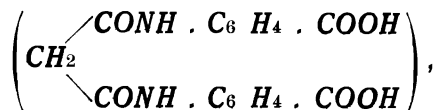
Udzielono 12 lutego 1942

Pierwszeństwo: 2 listopada 1936 (Niemcy)

Do otrzymywania barwnych obrazów fotograficznych stosuje się, jak wiadomo, emulsje chlorowcosrebrów, zawierające składniki barwników. W warstwach tych można wytwarzać obraz barwnikowy przez wywoływanie chromogeniczne, tworzenie barwnika azowego lub za pomocą innego sposobu, bezpośrednio lub pośrednio poprzez obraz srebrów.

Stwierdzono, że pochodne kwasu malonowego o charakterze amidowym, zawierające jedną lub więcej reszt powodujących odporność na dyfuzję, stanowią również grupę bardzo cennych związków tworzących barwniki. Jako takie pochodne kwasu malonowego można wymienić następujące związki: symetryczny dwuanilid kwasu malonowego, jak również sy-

metryczny kwas malonilo dwuanilobenzoesowy



dwu- (3-chloro-4-karboksyanilid) i dwu- (3,5-dwukarboksyanilid) kwasu malonowego, następnie związki niesymetryczne, które się otrzymuje np. w wyniku reakcji związku aminowego z jednochlorkiem estru etylowego kwasu malonowego i następującej potem zamiany grupy estrowej drugą resztą amidową. Taki związek otrzymuje się np. w wyniku reakcji jednochlorku estru etylowego kwasu malonowego z aniliną i następującej potem obróbki produktu

reakcji estrem etylowym kwasu *p*-amino-benzoesowego we wrzącym ksylenie.

Wymienione pochodne kwasu malonowego o charakterze amidowym dają przy barwnym wywoływaniu, np. za pomocą aminodwumetyloaniliny jako wywoływacza, obok obrazu srebrowego żółty obraz barwnikowy.

Związki stosowane według wynalazku nadają się jednak również jako azo-składniki w sposobach według patentu niemieckiego nr 561867, odpowiadającego patentowi francuskiemu nr 787388 i według patentu polskiego nr 29885, ponieważ z dwu-azo-składnikami związki te dają barwniki azowe.

W razie podstawienia odpowiednimi resztami składniki barwników stają się odpornymi na dyfuzję względem żelatyny. Według patentu polskiego nr 28202 do składników barwników można wprowadzać odpowiednie grupy, które nadają cząsteczce produktu tworzącego barwnik charakter substancywny. Według patentu polskiego nr 29854 składniki barwników można uczynić odpornymi na dyfuzję przez wprowadzenie reszt spolimeryzowanych w wysokim stopniu kwasów karbonowych lub ich pochodnych. Według patentu polskiego nr 29424 otrzymuje się składniki barwników, odporne na dyfuzję, przez wprowadzanie łańcuchów węglowych o więcej niż 5 atomach C. Poza tym otrzymuje się składniki barwników odporne na dyfuzję przez wprowadzanie składników lub produktów przemiany żywic naturalnych. Składniki lub produkty przemiany żywic naturalnych, wchodzące w grę jako podstawniki, muszą zawierać zdolną do reagowania grupę, np. grupę karboksylową lub hydroksylową, za pomocą której mogłyby one być złączone chemicznie z produktem tworzącym barwnik. Takiego rodzaju produktami żywcowymi są np. kwasy α -pimaroabietynowy, β -pimaroabietynowy, pinoabietynowy, abietyno-

wy, dwuhydrypinoabietynowy, siarezynolowy, sumarezynolowy, α -amyrina, β -amyrina, jak również różne rezinole, następnie ciała goryczkowe, jak np. humulon chmielu.

Łączenie tych produktów żywcowych z produktem tworzącym barwnik uskutecznia się w sposób znany albo przez wytwarzanie połączenia w rodzaju estru względnie amidu kwasu między grupami hydroksylowymi względnie aminowymi produktu tworzącego barwnik i grupami kwasowymi kwasu żywcowego, albo też przez wytwarzanie połączenia w rodzaju eteru, np. między hydroksylowymi grupami rezinoli i hydroksylowymi grupami produktu tworzącego barwnik.

Składniki barwników odporne na dyfuzję można również otrzymywać, jeżeli wprowadza się jako podstawniki reszty sterynowe lub reszty produktu przemiany sterynu tworzącego się w procesie chemicznym lub biologicznym. Takimi związkami są np. cholesteryna lub inne steryny, kwas cholesterynodwukarbonowy, chlorek cholesterylowy, amina cholesterylowa i odpowiednie związki innych sterynu, następnie kwas żółciowy, np. kwasy cholowy, cholanowy, ethiobilianowy, litocholowy, desoksycholowy. Wymienione związki spotyka się częściowo w naturze, częściowo zaś otrzymuje się je przez utleniające odszczepianie sterynu lub inne chemiczne oddziaływanie na steryny.

Wiązanie się sterynu i produktów przemiany sterynu ze składnikiem barwnika odbywa się stale za pomocą atomów lub grup atomów zdolnych do reagowania, które łączą się ze sterynami lub produktami przemiany sterynu. Tego rodzaju grupami są np. grupy aminowe, karboksylowe, hydroksylowe lub chlorowce. W końcu składniki barwników według niniejszego wynalazku można łączyć w postaci łańcuchową według patentu polskiego nr. 30340.

Jako przykłady składników barwni-

ków, odpornych na dyfuzję, można wymienić:

1) produkt przemiany, otrzymany z chlorku estru etylowego kwasu malonowego i oktyloaminy, w którym grupę estrową poddaje się następnie działaniu aniliny;

2) produkt przemiany, otrzymany z chlorku estru etylowego kwasu malonowego i *p*-dodecyloaniliny, w którym grupę estrową poddaje się następnie działaniu estru etylowego kwasu *p*-aminobenzoowego oraz zmydla;

3) produkt przemiany, otrzymany z estru dwuetylowego kwasu malonowego i 2 moli aminodwufenylu.

Do cząsteczki składnika barwnika można również wprowadzać grupy, powodujące rozpuszczalność w wodzie, np. grupy karboksylowe, sulfonowe i kilka grup hydroksylowych. Produktów tworzących barwniki można dodawać do emulsji w dowolnej chwili podczas procesu wytwarzania.

Otrzymane w ten sposób emulsje chlorowcosrebrowe, zawierające odporne na dyfuzję związki, tworzące barwniki, można przerabiać w znany sposób na warstwy fotograficzne, które wraz z innymi warstwami można umieszczać jedne na drugich po jednej lub po obydwóch stronach nośnika warstw. Warstwy te można stosować do zdjęć czarno-białych lub barwnych. Do celów fotografii barwnej warstwy te uczula się na różne zakresy widma. Obok składników barwników według wynalazku w jednej warstwie można również umieszczać kilka innych składników barwników.

W pewnych przypadkach można dobrać składniki barwników w ten sposób, że przy wywoływaniu powstaje z nich szary obraz.

Emulsje można jednak przerabiać w inny sposób, np. rozmaicie uczulone emulsje, zawierające rozmaite związki tworzące barwniki, można rozdzielać w postaci małych cząstek na nośniku warstw.

W naświetlonych warstwach emulsji można wytwarzać obrazy przez zwykłe lub chromogeniczne wywoływanie albo wywoływanie odwracalne według sposobu, opisanego w patencie polskim nr 30031 i patencie francuskim nr 823600. Przy otrzymywaniu obrazów barwnych srebro zostaje w większości przypadków usunięte całkowicie.

Przy otrzymywaniu czarno-białych obrazów za pomocą warstw chlorowcosrebrowych, wytworzonych według wynalazku, srebro może być usunięte lub pozostawione wraz z obrazem barwnikowym w warstwie. W pewnych przypadkach w warstwie pozostawia się srebro całkowicie lub częściowo.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania obrazów fotograficznych, zwłaszcza barwnych, znamienny tym, że jako materiał fotograficzny stosuje się materiał o jednej lub wielu warstwach emulsji chlorowcosrebrowych, które zawierają, jako substancję tworzącą barwnik, pochodną kwasu malonowego, która wskutek wprowadzenia do niej pewnej określonej reszty jest odporna na dyfuzję względem środka wiążącego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że obraz barwnikowy wytwarza się w sposób znany bezpośrednio lub pośrednio poprzez obraz srebrowy.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że obraz barwnikowy wytwarza się w sposób znany przez wywoływanie chromogeniczne.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że obraz barwnikowy wytwarza się w sposób znany za pomocą dwuazoskładnika przez sprzęganie azowe.

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