

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 57.

IZDAN 1 DECEMBRA 1938.

## PATENTNI SPIS BR. 14473

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., Nemačka.

Postupak za spravljanje fotografskih slojeva emulzije halogensrebra.

Prijava od 1 novembra 1937.

Važi od 1 jula 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 2 novembra 1936 (Nemačka).

U starijim prijavama predložili smo sredstva za kuplovanje bojnih materija kao dodatak emulzijama halogensrebra, koja su u odnosu na sredstvo za vezivanje postojana prema difuziji. Dobivene su takve komponente bojnih materija uvođenjem pogodnih grupa u komponente bojnih materija i to ili grupa, koja pozajmljuju molekulu stvaraoca bojne materije substantivan karakter, ili ostataka visoko polimernih karbonskih kiselina ili njihovih derivata, dalje ugljeničnih lanaca sa više od 5 atoma ugljenika, ostataka ugljenih hidrata, polipeptida, prirodnih smola ili sterina. Ukoliko produkti polimerizacije sadrže više grupa sposobnih za reakciju, onda mogu biti ugrađeni pomoću posljednjih i više ostataka molekila za davanje boja.

Sada je nadeno, da se dobivaju naročito upotrebljivi stvaraoci bojnih materija, postojani prema difuziji, ako se grupa, koja daje boju, više puta periodično vezuje u jedan molekul u obliku lanca. Kao grupa za davanje boje mogu biti n. pr. primenjeni: fenoli, anilini, naftoli, naftilamini, aminonaftoli, dalje sva jedinjenja koja sadrže metilen-grupu sposobnu za reakciju, kao na pr. ester acetsirćetne kiseline, ester ciansirćetne kiseline, ester benzoilsirćetne kiseline, hidrindeni, pirazoloni i sl. Ove grupe za davanje obojenja kondenzuju se pri pogodnim uslovima sa aldehidima na pr. sa formaldehidom, derivatima formaldehida ili sredstvima, od kojih se odcepljuje formaldehid ili dialkoholima, te nastaju na poznat način na pr. iz m-kre-

zola i formaldehida derivati polidifenilmetana, koji prema veličini molekila sadrže više mesta za vezivanje (kuplovanje) boje.

Na taj način dobiveni stvaraoci bojnih materija imaju tu prednost, što imaju veće dejstvo obojenja od drugih stvaraoca bojnih materija postojanih prema difuziji, pošto ovde molekul sadrži više mesta za vezivanje boja. U ovom redu mogu se postignuti sve boje spektruma, naročito i tamniji tonovi boja.

Na primer dobija se kondenzacijom m-krezola sa formaldehidom polimerni derivat difenilmetana, koji kod obojenog razvijanja daje plavu boju materiju. Od produkata izradenih na osnovu acetsirćetno-oksianilida, dobijaju se stvaraoci bojnih materija, koji daju žute tonove boja. Pomoću stvaraoca bojnih materija, koji nastaju iz 1(p-oksifenil)-3-metil-5-pirazolona, dobivaju se crvene bojne materije. Tela se mogu vrlo lako rastvarati u odgovarajućoj količini alkali-lužine ili u drugim organskim ili neorganskim bazama i sa vodom razredene uvesti u želatin ili emulziju. Celishodno je povećavanje rastvorljivosti u vodi, odn. rastvorljivosti u alkalijama, sulfonisanjem ili prethodnim uvođenjem karboksilnih grupa ili drugih grupa, koje prouzrokuju rastvorljivost u vodi. Stvaraoci bojnih materija mogu biti dodati emulziji u proizvoljnom trenutku procesa spravljanja.

Na taj način dobivene emulzije halogensrebra sa stvaraocima bojnih materija postojanim prema difuziji, mogu biti preadene na po sebi poznat način u fotograf-

ske slojeve, pri čemu jedan sloj ili više mogu biti postavljeni jedan iznad drugog na jednoj ili obema stranama nekog nosioca slojeva. Slojevi mogu biti upotrebljeni za snimanje crno-belih ili bojnih slika. Za ciljeve fotografisanja u boji slojeva su celishodno senzibilisani za razna područja spektruma. U datom slučaju može se u jednom sloju postaviti i više komponente bojnih materija i ove se tako izaberu, da od toga pri razvijanju nastaje neutralna siva slika.

Emulzije mogu biti pak i na drugi način preradene, na pr. mogu biti različito senzibilisane emulzije podeljene sa raznim stvaracima bojnih materija u obliku malih delića na jednom nosiocu sloja.

Spravljanje slika u boji može se vršiti na razne načine na pr. prema postupcima, koji su već u Jugoslaviji zaštićeni patentom, kao br. 13066, 13240, 13241, 13238, 13419, 13576 i 14137.

U osvetljenim slojevima emulzija mogu se slike izraditi jednostavnim hromogenim razvijanjem ili razvijanjem u obratnom pravcu prema već poznatom postupku. Prilikom spravljanja slika u boji, srebro se u većini slučajeva odstranjuje bez ostatka. Prilikom spravljanja crno-belih slika pomoću slojeva halogensrebra, spravljenih prema predležećem pronalasku, može se srebro odstraniti ili može sa slikom bojne materije ostati u sloju.

#### Primer 1.

Rastvor od 10 cm<sup>3</sup> ledenog sirćeta i 2,5 cm<sup>3</sup> konc. sumporne kiseline lagano se doda pri 20—25° rastvoru od 16,8 g p-krezoldialkohola i 10,8 g m-krezola u 40 cm<sup>3</sup> ledenog sirćeta. Mešavina se ostavlja da stoji preko noći i taloži se vrućom vodom. Odsisani i ispirani produkt rastvara se u natrijevoj lužini, taloži sa hlorovodoničnom kiselinom i nekoliko puta kuva sa vodom.

Osvetljena emulzija daje na pr. hromogenim razvijanjem pomoću derivata p-fenilen-diamina plavu sliku.

#### Primer 2.

Rastvor od 10 cm<sup>3</sup> ledenog sirćeta i 2,5 cm<sup>3</sup> konc. sumporne kiseline doda se pri 20—25° lagano rastvoru od 16,8 g p-krezol-dialkohola i 19 g 1(p-oksifenil)-3-metil-5-pirazolona u 14 cm<sup>3</sup> ledenog sirćeta. Posle dužeg stajanja taloži se stvoreni kondenzacioni produkt vrućom vodom.

Ispirani produkt rastvara se u natrijevoj lužini, taloži hlorovodoničnom kiselinom i nekoliko puta kuva sa vodom. Oko

10 g ovog produkta rastvaraju se u natrijevoj lužini, doda 1 kg fotografske emulzije i razlije na poznat način.

U osvetljenom sloju halogensrebra dobiva se hromogenim razvijanjem crvena slika.

#### Primer 3.

Rastvoru od 16,8 g para-krezol-dialkohola i 25,5 g benzoilsirćetno-4-oksianilida doda se lagano rastvor od 10 cm<sup>3</sup> ledenog sirćeta i 2,5 cm<sup>3</sup> konc. sumporne kiseline. Posle dužeg stajanja taloži se stvoreni kondenzacioni produkt vrućom vodom. Za čišćenje rastvara se produkt u natrijevoj lužini, taloži sa hlorovodoničnom kiselinom i više puta kuva sa vodom. Oko 10 g kondenzacionog produkta rastvara se u natrijevoj lužini, doda se 1 kg fotografske emulzije, te se razlije na uobičajeni način.

U osvetljenom sloju emulzije dobiva se hromogenim razvijanjem žuta slika.

#### Primer 4.

Fotografski sloj emulzije izraden prema primeru 2, razvije se po osvetljenju sa proizvoljnim crno-belim razvijanjem. Dobivena slika srebra pretvori se prema već poznatom postupku u  $\beta$ -naftalin-antidiacotat. Kuplovanjem antidiacotata sa komponentom bojne materije dobiva se slika bojne materije.

#### Primer 5.

Sloj emulzije halogensrebra, izraden prema primeru 3, obrađuje se, po osvetljenju i razvijanju sa proizvoljnim crno-belim razvijanjem, rastvorom tetracotirane benzidin-disulfokiseline, pri čemu se najpre stvara, ravnomerno podeljena u sloju, žuta bojna materija. Obradom sloja sa nekim pogodnim rastvorom za belenje dobiva se žuta slika.

#### Primer 6.

Mešavini od 10 g p-krezola i 10 g m-krezola u 200 cm<sup>3</sup> ledenog sirćeta, doda se lagano rastvor od 5 g paraldehida u 60 cm<sup>3</sup> ledenog sirćeta i 2,5 cm<sup>3</sup> konc. sumporne kiseline. Posle dužeg stajanja taloži se stvoreni kondenzacioni produkt vrućom vodom. Isprani produkt rastvara se u cilju čišćenja u natrijevoj lužini i ponovo se taloži hlorovodoničnom kiselinom, te se nekoliko puta kuva sa vodom. Oko 10 g ovog produkta rastvaraju se u natri-

jevoj lužini, doda se 1 kg fotografske emulzije, te se razlije na poznat način.

U osvetljenom sloju emulzije dobiva se hromogenim razvijanjem plava slika.

#### Primer 7.

10,8 g m-krezola i 10,6 g benzaldehida rastvaraju se u ledenom sirćetu i njima se lagano doda rastvor od 5 cm<sup>3</sup> konc. sumporne kiseline u 40 cm<sup>3</sup> ledenog sirćeta. Posle nekog vremena taloži se stvoreni kondenzacioni produkt sa vodom, pere i rastvara radi čišćenja u natrijevoj lužini i ponovo taloži sa razredenom hlorovodoničnom kiselinom. Oko 10 g ovog produkta rastvaraju se u natrijevoj lužini, doda 1 kg fotografske emulzije i razlije se na poznat način.

U osvetljenom sloju emulzije dobiva se hromogenim razvijanjem plava slika.

#### Primer 8.

42 g m-krezola i 21 g difenildialdehida rastvaraju se u 300 cm<sup>3</sup> ledenog sirćeta i ovome se lagano doda rastvor od 5 cm<sup>3</sup> konc. sumporne kiseline u 60 cm<sup>3</sup> ledenog sirćeta. Dalja prerada se vrši kao u primeru 7.

U osvetljenom sloju emulzije dobiva se hromogenim razvijanjem plava slika.

#### Primer 9.

100 g m-krezola i 100 g p-krezola unosi se uz mešanje u 200 g konc. sumporne kiseline od 0°. U dalje hladenu mešavi-

nu unosi se 120 g tionilhlorida. Reakcioni produkt razlije se na led i neutralno pere. Za čišćenje rastvara se u natrijevoj lužini i taloži sirćetnom kiselinom. Oko 10 g kondenzacionog produkta rastvaraju se u natrijevoj lužini i dodaju se 1 kg fotografske emulzije te se razvija na uobičajeni način.

U osvetljenom sloju emulzije dobiva se hromogenim razvijanjem plava slika.

#### Patentni zahtevi:

1) Postupak za spravljanje emulzije halogensrebra za obojeno razvijanje, kao i za primenu postupka prilikom spravljanja višeslojnog fotografskog materijala za fotografisanje u boji, naznačen time, što se upotrebljavaju stvaraoci bojnih materija kod kojih u jednom molekulu u vidu lanca periodično više puta nastupa grupa za davanje obojenja.

2) Postupak za spravljanje emulzije halogensrebra po zahtevu 1, naznačen time, što se primenjuju stvaraoci bojnih materija, koji se dobivaju kondenzacijom formaldehida, derivata formaldehida, sredstva, koja odcepljuju formaldehid ili dialkohola, sa komponentama bojnih materija.

3) Postupak za spravljanje emulzije halogensrebra po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se primenjuju stvaraoci bojnih materija, koji sadrže razne ostatke molekula za davanje bojnih materija.

