

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 57

IZDAN 1 JULA 1938.

## PATENTNI SPIS BR. 14137

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

Postupak za izradu jednobojnih i višebojnih slika na neprozirnom i prozirnom nosiocu sloja.

Prijava od 11 decembra 1936.

Važi od 1 februara 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 11 decembra 1935 (Nemačka).

Za izradu obojenih slika pomoću fotografisanja postoje dve preimućstvene mogućnosti izvođenja. Ili se boja koja stvara sliku postavlja direktno ili indirektno preko srebrne slike, koja se sastoji od praktički bezbojnih komponenata za stvaranje boje, kao što je to na pr. slučaj pri hromogenom razvijanju, pri izradi boja preko srebrnog antidiacotata i t. d., ili se razara jedna boja, koja se nalazi u sloju direktno ili indirektno preko srebrne slike, kao što je to slučaj na pr. kod postupka sa odstranjivanjem srebra pomoću beljenja. Taj drugi način izrada obojenih slika, ima prema prvom to preimućstvo, što je kod njega lakše moguće, naročito za višeslojni postupak, da se pogodne nijanse boja dodaju unapred sloju, da bi iste u sloju na mestima srebrne slike, ili na mestima slobodnim od metalnih taloga bile razorene, nego što je moguće, da se te boje u željenom selektivitetu postave u sloj preko jedne srebrne slike, jer je u poslednjem slučaju broj upotrebljivih komponenata bojnih materija znatno ograničeniji, nego kod bojnih materija pogodnih za prvi slučaj. Ali nedostatak postupaka, koji se služe sa obojenim slojevima sastoji se u tome, što asorpcija boje usporava prodiruće osvetljavanje takvih obojenih slojeva, tako da kod višeslojnog materijala nije moguće pojedine slojeve komplementarno senzibilisati za njihovo obojenje i tako je nemoguće, na pr. u jednom trobojnom postupku stvoriti pomoću jednog jedinog osvetlja-

vanja u svakom sloju odgovarajuću boju. Da bi se ta nezgoda izbegla već je preporučivano, da se slojevima dodaju neoboje- ne komponente bojnih materija i da se tek po osvetljavanju iz tih komponenata bojna materija proizvede difuzno u sloju. Sada je u višebojnom postupku, naročito kada se ima više, jedan preko drugog prelevenih slojeva, ili pri pogodnom mešanju raznih emulzija, neophodno potrebno, da se komponente tih bojnih materija dodaju stvaraocu sloja u jednom obliku rezistentnom protiv fotografskih kupatila, ili bar protiv vode, tako da je sa sigurnošću isključena mogućnost kretanja tih stvaraoca boja iz jednog sloja emulzije u drugi. Da bi se to postiglo predloženo je, da se ti stvaraoci boja dodaju fotografskoj emulziji u obliku nerastvorljivih soli, pogodnih azotnih jedinjenja.

Ta azotna jedinjenja i ostale supstance, koje dejstvuju obarajući boje, ukratko nazvane obarajuće soli, imaju različite nedostatke. Dajstvo tih obarajućih soli proračunato je za gotove boje, koje već zbog svoje hemiske konstitucije obećavaju izvestan afinitet prema supstratu. Medupro- dukte boja pomoću njih kvantitativno o- boriti, kao što to zahteva ovaj postupak, vrlo je retko moguće, tako da broj upotrebljivih meduproizvoda postaje time tako ograničen, da je jedan postupak, koji na komponente bojnih materija postavlja takve zahteve, pun mana. Osim toga prisustvo takvih obarajućih soli smanjuje tako jako osjetljivost jedne emulzije halogen-

skog srebra, da takvi slojevi postaju pogodni u najboljem slučaju kao materijal za kopiranje, dok su usled njihove male osetljivosti na svetlost neupotrebljivi kao negativni za svrhe snimanja.

Talozi bojnih međuproizvoda uvek su u njihovoj reakcionoj sposobnosti sputani usled njihove zrnaste strukture. Stvaranje boje iz takvih materija vrši se često otežano i dovodi do zrna skoro uvek još grublje strukture, pošto boja iz gore navedenih razloga mora da je slobodna od difuzije. Osim toga što prisustvo grubo disperznih tela rdavo utiče na transparentnost koloidalnih slojeva, postoji još jedan veći nedostatak. Ti grubi talozi bojnih materija su u stvari manje pristupačni sredstvima za razaranje boje, nego što su rastvorene boje. Ali, ako razaranje boja treba da se vrši neposredno preko jedne srebrne slike, onda je neophodno potrebno za postizanje povoljnih rezultata, u ovom slučaju za dobivanje oštrem nagrizane, dobro nijansirane slike, da se boja što je god više moguće neposredno nanese na nagrizajuće srebrno jedinjenje, tako da je svako zrno srebrnog jedinjenja smešteno u jednom čvrstom bojnom rastvoru, pošto mora, ako se želi da se dobije slika sa oštrim konturama, nagrizajuće dejstvo da bude ograničeno na površinu srebrnog zrna i ne sme da se protegne na deliće boje, koji se nalaze u blizini srebrnog zrna.

Prema predležecem pronalasku postignuti su potrebni najpovoljniji uslovi za izradu slika.

Predmet pronalaska pretstavlja postupak za spravljanje jednobojnih i višebojnih slika, prozirnih i neprozirnih pri čemu se upotrebljavaju jedan ili više slojeva emulzije halogensrebra, koje sadrže najmanje jedan stvaraoc bojne materije, slobodan od difuzije, koji tek po osvetljavanju prelazi u bojnu materiju i pri čemu se u cilju spravljanja slike u boji razaraju stvaraoci bojne materije ili stvorene bojne materije neposredno ili posredno preko jedne srebrne slike. Smatraju se slobodnim od difuzije oni stvaraoci bojne materije, koji usled neke određene hemijske konfiguracije imaju svojstva, da se sama po sebi, bez dodavanja kakvog sredstva za obaranje ne mogu odstraniti iz koloida ispiranjem vodom ili u uobičajenim fotografskim kupatilima. Povoljne komponente bojnih materija navedeni su u patentima: br. 13066, br. 13240, br. 13238. Ovi stvaraoci bojnih materija dodaju se stvaraocu sloja u obliku rastvorljivom u vodi i ne mogu se više ispirati.

Delići tih komponenata bojnih materija ne nalaze se u stvaraocu sloja, na pr.

u želatinu. Te bojne komponente nisu rasute u mikroskopski finom obliku u želatinu. Ne stvara se disperzni sistem od želatina i bojne komponente iz koga bi se mogle bojne komponente mehaničnim putem potpuno ili delimično ponovo izdvojiti, šta više te bojne komponente su rastvorene u želatinu.

Generalna hemijska struktura takvih bojnih međuprodukata, koji imaju afinitet spram želatina i drugih koloida, koji stvaraju slojeve, ne može se odrediti, ali se iz primesa u navedenim patentima može videti da izvesna grupisanja atoma u bojnoj komponenti, isto tako kao na pr. kod boja afinih za pamuk, kao što je duži lanac za konjugovanih dvostrukih veza, kao na pr. u difenilskim jezgrima, izvesni heterociklični prstenovi kao piracoloni, triacini, tiacoli, oksacoli, derivati cianurskih prstenova i sl. konfiguracija karbamida, povoljno utiču na ta svojstva. Ali i ostaci masti sa najmanje 5 C-atoma, eventualno u vezi sa gore pomenutim atomskim grupama, mogu bojne komponente osloboditi od difuzije prema želatinu. Tako je na pr. natrijeva so jedne amidonaftol-sulfonske kiseline lako rastvorljiva u vodi, i može se pomoću kratkog ispiranja vodom ponovo odstraniti iz želatinskih slojeva. Ali ako se veže amino grupa sa stearinskom kiselinom, onda ostaje natrijeva so tog jedinjenja još uvek rastvorljiva u vodi, dok kada se jednom unese u želatin, ne može se više iz njega isprati vodom.

Ti međuproducti bojnih materija slobodni od difuzije su po pravilu rastvorljivi u vodi, naročito ako su dati kao natrijeva so neke kisele grupe, ali nekiput može biti od koristi za rastvaranje ili za postizanje jače koncentracije rastvora, koji se dodaje stvaraocu sloja, ako se jedan deo vode zameni organskim sredstvima za rastvaranje, ili ako se vodi doda nešto alkalija.

Karakteristika takvih materija, koje imaju afinitet spram stvaraoca slojeva u smislu ovog pronalaska zastupljena je onda, ako se materije mogu u vodenom rastvoru dodati stvaraocu sloja, pri čemu se jedan deo vode može zameniti nekim organskim sredstvom za rastvaranje, a da se posle ne mogu iz njega isprati vodom.

Prevodenje tih međuproizvoda bojnih materija u bojne materije vrši se po osvetljavanju halogenskog srebra za vreme koje bilo faze procesa razvijanja. Ono se može takođe direktno spojiti sa razvijanjem i može se vršiti na razne načine. Na pr. leuko jedinjenje, pri čemu je na pr. leuko baza data kao amid masne kiseline nekog amidiranog leuko jedinjenja, prevode se po

razvijanju srebrne slike pomoću oksidacije u bojne materije. Hinoniminske boje mogu se izraditi, ako na neku komponentu, slobodnu od difuzije, na pr. na dibenzidid 1,2-oksinaftoe kiseline, dejstvuje neko nitrozo jedinjenje, ili neki hinon.

Veliki izbor za izradu boja iz komponentata slobodnih od difuzije pruža se pri izradi aco-boja. Pri ovome može ili da samo aco-komponenta ima karakter slobodan od difuzije i boja se vezuje po osvetljavanju pomoću jedne diaco-komponente, ili da je aco-komponenta kao i diaco-komponenta slobodna od difuzije i diacotira se u sloju pomoću uvođenja u rastvor azotaste kiseline, pri čemu se vezivanje u boji vrši ili već direktno u kupatilu ili u jednom sledećem alkalnom kupatilu. Ako se na taj način želi dobiti višebojna slika, onda se jedan nosilac sloja snabde jednom panhromatskom emulzijom u koju se doda vodeni rastvor natrijeve soli simetričnog karbamida od 3'-aminobenzoil-3'-aminobenzoil-1-amino-8-oksinaftalin-3,6-disulfonske kiseline i preko toga se sipa jedna ortohromatična emulzija, kojoj je dodat vodeni rastvor natrijeve soli 1,3'-stearilaminofenil-3-metil-5-piracolona, a preko toga jedna nesenizibilisana emulzija u koju je dodat vodeni rastvor natrijeve soli benidida diacetsirćetne kiseline i koja sadrži jednu žutu, zaklanjajuću boju. Ako se taj trostruki sloj po osvetljavanju unese u jedan rastvor ugljene kiseline tetracotirane benzidin-disulfo kiseline, onda se stvara potpuno ujednačeno u svakom sloju jedna boja, koja i pri najvećem uveličavanju ne pokazuje neku strukturu i to panhromatski sloj sadrži plavo zelenu, ortohromatski purpurnu, a nesenizibilisani žutu aco-boju.

Razaranje boje može se zatim vršiti direktno preko srebrne slike, prema nekom od poznatih postupaka, kao što su između ostalih i oni od Luther-a i Holleben-a opisani kao inducirane reakcije. U slučaju da se radi sa aco-bojama, radi se prema propisima poznatog postupka za odstranjivanje srebra pomoću belenja. U svima tim slučajevima stvara se od jedne pozitivne srebrne slike, negativna obojena slika. Ali se može i obrnuto doći do pozitivne obojene slike, ako se razaranje boja ne vrši direktno preko srebrne slike, nego se sloj na mestu slike štavi i zatim se u nagrizajućem kupatilu boja razara na nestvrnutim mestima.

Ipak nije potrebno, da se izrada slike vrši pomoću nagrizanja gotovo stvorene boje. Ona se može vršiti i tako, da se bojeni meduproizvodi, već difuzno raspodeljeni u stvaraocu sloja, podvrgavaju delimičnom dejstvu nekog sredstva za nagri-

zanje. Tako se mogu na pr. sloju dodati postojana diaco-jedinjenja u obliku sulfonata, diacoamino-jedinjenja, triacena, ili antidiacotata sa ili bez komponentata za vezivanje i ti se bojni meduproizvodi zatim direktno, ili indirektno preko jedne srebrne slike, pomoću oksidacije ili redukcije prevode u jedinjenja, kao što su na pr. hidracini, ili drugi proizvodi cepanja, koji se više ne vezuju. Pri vezivanju u bojnu materiju prirodno je, da se na mestima razorenog diaco-jedinjenja ne stvara bojna materija.

Komponente bojnih materija slobodne od difuzije mogu se stvaraočima slojeva, na pr. želatinu dodavati pre stvaranja emulzije, za vreme procesa stvaranja emulzije, ili već stvorenoj emulziji.

Ali takode je moguće da se ovaj postupak za izradu višebojnih slika kombinuje sa drugim postupcima, na pr. tako da se dva sloja nalaze na jednoj strani nosioca, a treći sloj na suprotnoj strani, pri čemu oba sloja prelivena jedan preko drugog sadrže na pr. komponentu aco-boje slobodnu od difuzije i u tim slojevima se dobiva obojena slika na gore opisani način pomoću postupka za odstranjivanje srebra belenjem, dok se na suprotnoj strani obojena slika može izraditi pomoću procesa bojadisanja, razvijanja u boji ili nekih drugih poznatih postupaka, pri čemu se naravno u tom poslednjem sloju ne nalaze suvišne bojne komponente. Na isti način mogu se dobiti i obojene slike na neprozirnom nosiocu u jednoj ili više boja. Razumljivo je da ovaj pronalazak dozvoljava veliki broj mogućnosti upotrebe i kombinacija. Njegova karakteristika sastoji se u upotrebi takvih bojnih meduproizvoda, koji se, kada se u vodenom rastvoru dodaju nekom koloidu, koji stvara sloj, ne mogu više isprati vodom iz njega, koji su dakle u samom koloidu rastvoreni u jednom nedifundujućem obliku.

#### Patentni zahtevi:

1.) Postupak za izradu jednobojnih i višebojnih fotografskih slika na prozirnou i neprozirnou nosiocu slojeva, pri čemu se upotrebljavaju jedan ili više slojeva emulzije halogensrebra, koji sadrže najmanje jedan stvaraoc bojne materije, koji prelazi tek po osvetljavanju u jednu bojnu materiju, i pri čemu se u cilju dobivanja obojene slike posredno ili neposredno preko jedne srebrne slike razaraju stvaraoči bojne materije ili stvorene bojne materije, naznačen time, što kao stvaraoči bojne materije služe takva jedinjenja, koja usled jedne određene hemijske konfiguracije

imaju svojstva, da se sama po sebi bez dodavanja kakvog bilo sredstva za obaranje ne mogu odstraniti iz koloida ispiranjem vodom ili u uobičajenim fotografskim kupatilima.

2.) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se na jednom nosiocu sloja nalazi više emulzija halogenskog srebra osetljivih za razne spektralne dosege, snabdevene takvim bojnim komponentama, pri čemu se te bojne komponente tako biraju, da se po osvetljavanju iz njih mogu proiz-

vesti boje, koje odgovarajuću emulziju obojavaju na željen način.

3.) Fotografski materijal za fotografiju u boji, koji je snabdeven sa više emulzija halogenskog srebra različito spektralno osetljivih, postavljenih jedna preko druge na jednoj ili na obe strane nekog nosioca slojeva, naznačen time, što sve ili jedan deo emulzija halogenskog srebra, sadrže stvaraocce bojnih materija slobodne od difuzije.