

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 57

IZDAN 1 JANUARA 1939.

PATENTNI SPIS BR. 14572

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

Postupak za spravljanje emulzija halogensrebra.

Prijava od 16 decembra 1937.

Važi od 1 avgusta 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 18 decembra 1936 (Nemačka).

Poznata je upotreba emulzija halogensrebra, koje sadrže komponente bojnih materija, za spravljanje fotografskih i kinematografskih prozirnih i neprozirnih slika u boji. Prema vrsti komponenata bojnih materija različit je i primenjen put za spravljanje slika u boji. Prema postupku po nemačkom patentnom spisu br. 253.335 i 257.160 upotrebljavaju se komponente bojnih materija, koje pri razvijanju sa određenim substancama za razvijanje daju slike bojne materije. Dalje je bilo predloženo za postizavanje višebojnih slika, da se razni slojevi osetljivi na svetlost sa raznim telima za kuplovanje poliju jedan na drugi i da se u cilju izbegavanja difuzije tela za kuplovanje, slojevi osetljivi na svetlost međusobno izoliraju pomoću međuslojeva. Pokazalo se pak, da ova mera ne sprečava difuziju u praktički i potrebnom obimu. U ranijim patentima prijaviteljeke br. 13066, 13238, 13240, 13241, 13576, 14144, 14145, 14473 i br. 14457 prvi put je predložena upotreba komponenata bojnih materija, postojanih prema difuziji i time je prvi put praktično rešen raniji samo postavljen zadatak za spravljanje slika u boji, pomoću jednostavnog procesa razvijanja višeslojnih filmova. Dalje se dobivaju komponente bojnih materija postojane prema difuziji uvođenjem sastavnih delova ili produkata pretvaranja prirodnih smola. Sastavni delovi ili produkti pretvaranja prirodnih smola, koji dolaze u obzir kao supstituenti, moraju nositi jednu grupu, sposobnu za reakciju, na pr. karboksilnu ili hidroksilnu grupu, pomoću kojih se

mogu hemiski vezati sa stvaraoem bojnih materija. Takvi produkti smola su na pr. α -pinarabietinska kiselina, β -pimarabietinska kiselina, pinabietinska kiselina, abietinska kiselina, dihidropinabietinska kiselina, siarezinolna kiselina, sumarezinolna kiselina, α -amirin, β -amirin, kao i razni rezinoli, dalje gorke materije, kao što je na pr. humulon hmelja.

Vezivanje ovih produkata smole sa stvaraoem bojnih materija se vrši na po sebi poznat način ili spravljanjem vezivanja u vidu estera, odn. kiselinskog amida između oksid. odn. aminogrupa stvaraoa bojnih materija i kiselinskih grupa smolne kiseline, ili spravljanjem vezivanja u vidu estera, na pr. između oksigrupa rezinola i oksigrupa stvaraoa bojnih materija.

Komponente bojnih materija postojeane prema difuziji mogu se dobivati i onda, ako se kao substituenti uvode ostaci sterina ili ostaci produkta pretvaranja sterina, koji se stvaraju u nekom hemiskom ili biološkom procesu. Takva jedinjenja su na pr. holesterin ili drugi sterini, holesterin dikarbonska kiselina, holesterilhlodid, holesterilamin i odgovarajuća jedinjenja drugih sterina, dalje žučne kiseline, kao na pr. holna kiselina, holanska kiselina, etio-bilianska kiselina, litoholna kiselina, dezoksiholna kiselina. Navedena jedinjenja nalaze se delimično u prirodi delimično se dobivaju oksidativnim cepanjem ili drugim hemiskim dejstvima na sterine.

Vezivanje ovih sterina i produkata pretvaranja sterina na komponente bojnih materija vrši se uvek pomoću atoma ili

grupa atoma sposobnih za reakciju, koje se vezuju sa sterinima ili sa produktima pretvaranja sterina. Takve su grupe na pr. amino-, karboksilne-, oksigrupe ili halogeni.

Sada je pronadeno, da se dobijaju naročito upotrebljivi stvaraoci bojnih materija postojani prema difuziji, ako se u molekul nekog međuprodukta bojne materije unosi kao supstituent ostatak hidroaromatičnih ili mešanih aromatičnih-hidroaromatičnih ili hidriranih heterocikličnih jedinjenja.

Takva su jedinjenja na pr.:

4-amino-4'-cikloheksil-difenileter, koji se dobiva kondenzacijom difeniletra sa cikloheksanolom a nitriranjem i reduciranjem kondenzacionog produkta;

2,4-diamino-4'-cikloheksil-difenileter, koji se dobiva kondenzacijom difeniletra sa cikloheksanolom, nitriranjem i reduciranjem kondenzacionog produkta u 2- i 4-položaju;

1-cikloheksil-4-aminobenzol-5-sulfonska kiselina, koja se dobija iz cikloheksilbenzola, nitriranjem, sulfoniranjem i reduciranjem istog;

4-amino-cikloheksilbenzol, koji se dobija kao posljednje spomenuto jedinjenje bez sulfoniranja;

aminotetralin, koji se dobija redukcijom naftilamina;

aminodekalin, koji se dobija isto tako redukcijom naftilamina;

aminodiciklobenzil, koji se dobija redukcijom aminodifenila;

4-cikloheksilbenzoe kiselina, koja se dobija iz spomenutog 4-amino-cikloheksilbenzola preko cijanida po Sandmeyer-u i tome sledećim saponificiranjem;

4-cikloheksilbenzaldehyd, koji se dobija iz 4-cikloheksilbenzola po Gattermann-u, dejstvom ugljenoksida i hlorovodonične kiseline, u prisustvu aluminium-hlorida i kupro-hlorida;

1-etil-6-aminotetrahidrohinolin, koji se dobija iz tetrahidrohinolina, ako se isti stavlja u reakciju sa etiljodidom, nitrozira i reducira.

Vezivanje ovih tela na komponente bojnih materija vrši se uvek pomoću atoma ili grupa atoma, sposobnih za reakciju, koji se mogu nalaziti u hidriranim prstenima, u aromatičnim prstenima ili u hidriranim heterocikličnim prstenima. Dalje mogu pojedini prsteni da nose jedan ili više supstituenata, poznatih iz citiranih патената, koji su sa svoje strane već osposobljeni, da učine molekul komponente bojnih materija, postojanim prema difuziji. Kao komponente bojnih materija, u koje se mogu uvesti ostaci hidroaromatičnih,

ili hidriranih heterocikličnih jedinjenja, navode se na pr. α - i β -oksinaftoe kiselina, 2,3-oksiantracenkarbonska kiselina, salicilna kiselina, oksifluorenkarbonska kiselina, 2,3-oksikarbazolkarbonska kiselina, α -naftolaldehid, 1-aminofenil-3-metil-5-piracolin, aromatični amini, aminonaftoli, aminonaftol karbonske-i-sulfonske kiseline, aminofenoli, aminobenzoil-acetester-arilidi, aminonaftoil-acetester-arilidi, acil-acetester-aminoarilidi itd. Komponente se mogu sagraditi i iz navedenih jedinjenja za sprečavanje difuzije na pr. jedan piracolon iz 4-cikloheksil-fenil-hidracina i estera acetsirćetne kiseline.

Prema predležem pronalasku upotrebljene komponente bojnih materija mogu se dodati emulziji u proizvoljnom trenutku procesa spravljanja. Na taj način dobivene emulzije halogensrebra naročito su pogodne za ciljeve fotografisanja u boji i mogu se preraditi na po sebi poznat način u slojeve, koji su postavljeni na jednoj ili na obema stranama, jedan iznad drugog, nekog nosioca slojeva i senzibilisati za razna područja spektruma. Emulzije se mogu pak i na drugi način preraditi, na pr. mogu različito senzibilisane emulzije biti postavljene sa raznim stvaraocima bojnih materija na nekom nosiocu sloja u obliku od malih delića. Slojevi emulzije prema predležem pronalasku mogu se kombinirati i drugim slojevima, u kojima su slike bojnih materija izrađene prema nekom drugom postupku, na pr. obojenjem putem bajcovanja ili viražom. Osim toga mogu se slojevi emulzije prema predležem pronalasku kombinirati i sa drugim slojevima, koji sadrže druge stvaraoce bojnih materija postojane prema difuziji, poznatih iz sledećih navedenih патената.

Spravljanje slika u boji može se vršiti na razne načine, na pr. po postupku franc. патента br. 787 388, 821 613, jug. патента br. 13066, 13240, 13241, 13576, pat. prijave 14144, 14145 i br. 14473 i br. 14457.

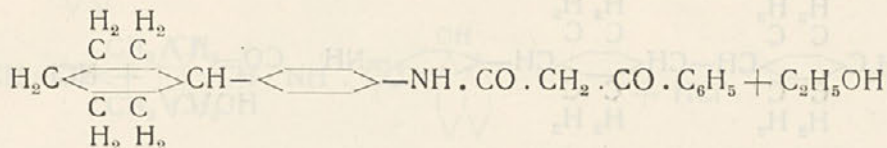
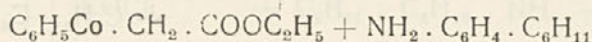
U osvetljenim slojevima emulzije mogu se izraditi slike jednostavnim hromogenim razvijanjem ili razvijanjem u obratnom pravcu prema postupku franc. патента br. 823 60 i jug. патента br. 13419. Pri spravljanju slika u boji odstranjuje se u najčešćim slučajevima srebro bez ostatka. Pri spravljanju crno-belih slika pomoću slojeva emulzije halogensrebra, spravljenih prema predležem postupku, može se srebro odstraniti ili ostaviti u sloju.

Primer 1.

Kondenzira se benzoilsirćetni ester sa 4-amino-cikloheksilbenzolom u ključaju-

čem se ksilolu, pod istovremenim oddestilisanjem alkohola. Nastaje odgovarajući

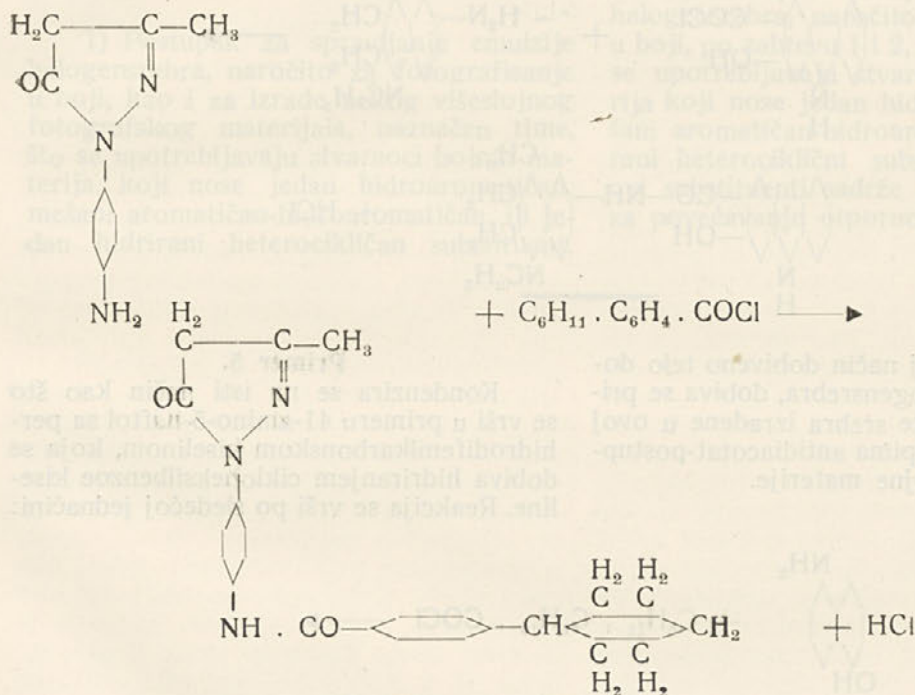
amid benzoilsirćetnog estera, prema sledećoj jednačini:



Ako se na taj način dobiveno telo daje emulziji halogensrebra, onda se ovo čvrsto prijanja emulziji i daje pri obradi prema principima hromogenog razvijanja neke latentne slike srebra, izradene pomoću ove emulzije žutu sliku bojne materije. Ako se radi prema poznatim propisima antidiacotat-postupka, onda se isto tako dobiva žuta slika bojne materije.

Primer 2.

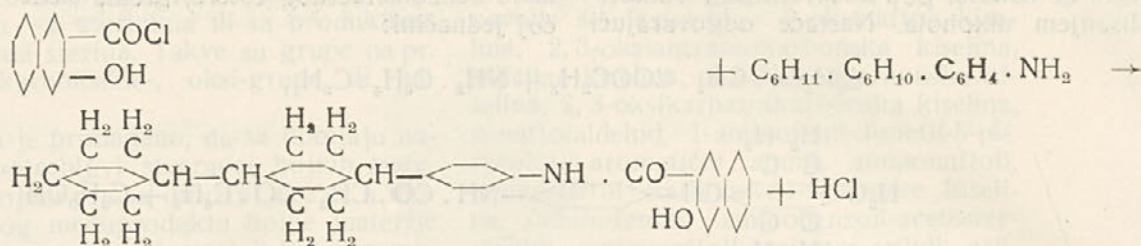
U piridinu se kondenzira 1-aminofenil-3-metil-5-piracolon sa hloridom 4-cikloheksilbenzoe kiseline, koji se dobija hloriranjem pomoću tionilhlorida iz 4-cikloheksilbenzoe kiseline. Dobiva se amid 4-cikloheksilbenzoe kiseline prema sledećoj jednačini:



Na taj način dobiveno telo po dodavanju emulziji halogensrebra i po preradi analogno prema primeru 1, daje u prvom slučaju crvenu, u drugom slučaju žutu sliku bojne materije.

Primer 3.

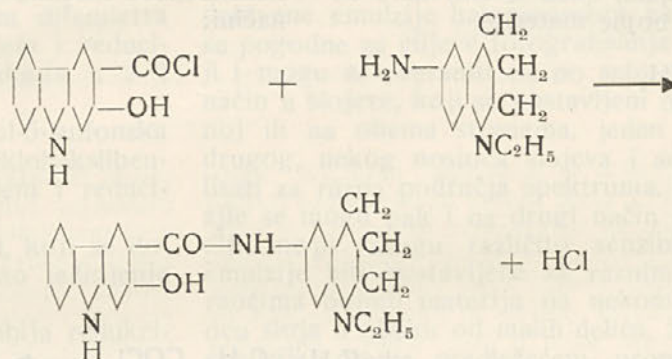
U piridinu se kondenzira hlorid 2,3-oksinaftoe kiseline sa 4,4'-dicikloheksilnolinom, koji je nastao kondenzacijom dicikloheksanola sa benzolom, nitriranjem i reduciranjem kondenzacionog produkta. Nastaje amid 2,3-oksinaftoe kiseline prema sledećoj jednačini:



Ako se dodaje na taj način dobiveno telo emulziji halogensrebra i slika srebra obrađuje prema poznatim principima anti-diacotat-postupka, onda se dobiva crvena slika bojne materije.

Primer 4.

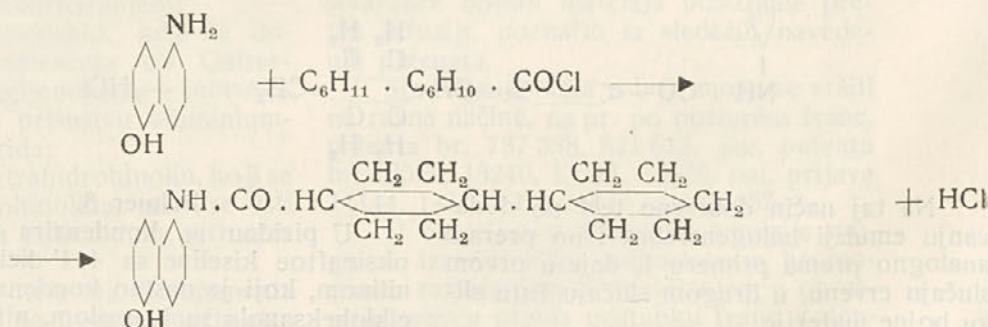
Kondenzira se 2,3-oksikarbazolkarbonska kiselina sa 1-etil-6-aminotetrahidrohinolinom. Kondenzacija se vrši u piridinu uz istovremeno dokapljenje fosfor-nog trihlorida. Reakcija se vrši po sledećoj jednačini:



Ako se na taj način dobiveno telo dodaje emulziji halogensrebra, dobiva se prilikom obrade slike srebra izradene u ovoj emulziji po principima antidiacotat-postupka mrka slika bojne materije.

Primer 5.

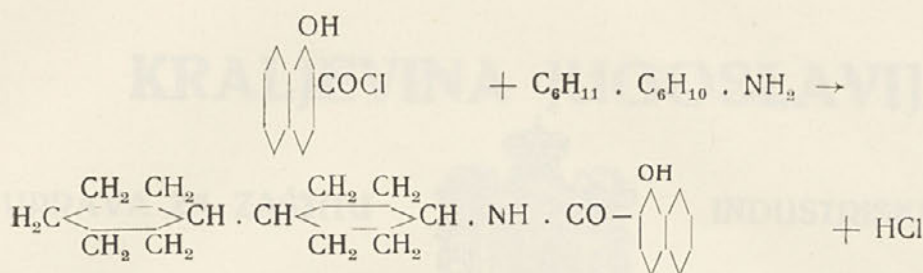
Kondenzira se na isti način kao što se vrši u primeru 41-amino-5-naftol sa perhidrodifenilkarbonskom kiselinom, koja se dobiva hidriranjem cikloheksilbenzoe kiseline. Reakcija se vrši po sledećoj jednačini:



Ako se na taj način dobiveno telo dodaje fotografskoj emulziji halogensrebra i obrađuje latentna slika izradena u ovoj emulziji po principima hromogenog razvijanja, onda se dobija plava slika bojne materije. Ako se radi po principima antidiacotat-postupka, onda se dobija prema primenjenom diacotat-postupku crvena do ljubičasta slika bojne materije.

Primer 6.

U piridinu se kondenzira hlorid α -oksinaftoe kiseline sa perhidro-4-aminodifenilom, koji se dobiva hidriranjem 4-aminocikloheksilbenzola. Reakcija se vrši prema sledećoj jednačini:



Ako se na taj način dobiveno telo dodaje fotografskoj emulziji halogensrebra i obrađuje sloj halogensrebra, po razvijanju slike, sa rastvorom tetrazotirane ben-zidin-3,3'-dikarbonske kiseline i zatim se sloj dalje obrađuje prema poznatim principima postupka beljenja srebra, dobiva se plavo-crvena slika acobojne materije.

Patentni zahtevi:

1) Postupak za spravljanje emulzije halogensrebra, naročito za fotografisanje u boji, kao i za izradu nekog višeslojnog fotografskog materijala, naznačen time, što se upotrebljavaju stvaraoci bojnih materija, koji nose jedan hidroaromatičan, mešani aromatičan-hidroaromatičan, ili jedan hidrirani heterocikličan substituent.

2) Postupak za spravljanje emulzije halogensrebra, naročito za fotografisanje u boji, po zahtevu 1, naznačen time, što se upotrebljavaju stvaraoci bojnih materija, koji uz hidroaromatične, mešane aromatične hidroaromatične, ili hidrirane heterociklične substituentse nose još i druge grupe, koje povećavaju postojanost prema difuziji.

3) Postupak za spravljanje emulzije halogensrebra, naročito za fotografisanje u boji, po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se upotrebljavaju stvaraoci bojnih materija koji nose jedan hidroaromatičan, mešani aromatičan-hidroaromatičan, ili hidrirani heterociklični substituent, pri čemu ovi substituenti sadrže još i druge grupe za povećavanje otpornosti prema difuziji.

