

KAISERLICHES



PATENTAMT.

PATENTSCHRIFT

— № 253335 —

KLASSE 57b. GRUPPE 14.

AUSGEBEN DEN 12. NOVEMBER 1912.

DR. RUDOLF FISCHER IN BERLIN-STEGLITZ.

Verfahren zur Herstellung farbiger photographischer Bilder.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 7. Februar 1912 ab.

Die Entwicklung photographischer Halogensilberschichten führt im allgemeinen zu einem schwarzen Bilde, das im wesentlichen aus Silber besteht. Jedoch sind vereinzelte Fälle bekannt, in denen man direkt beim Entwickeln gefärbte Bilder erhalten kann. So ergibt die Entwicklung mit Pyrogallol ein gelbbraunes Bild, mit Indoxyl ein blaues, mit Thioindoxyl ein rotes Bild. Auch die anderen gebräuchlichen photographischen Entwickler geben unter geeigneten Bedingungen (Abwesenheit von Natriumsulfit und ähnlichen Körpern) mehr oder weniger gefärbte Bilder. Die so erzielten Färbungen sind jedoch entweder nicht sehr markant, oder wie bei den Ent-

wicklern aus der Indigogruppe nicht leicht zu erhalten. Es wurde nun gefunden, daß man zu außerordentlich stark farbigen Bildern auf eine sehr leichte Weise gelangen kann, indem man nicht die Oxydationsprodukte der Entwickler allein benutzt, sondern zu den Entwicklern Stoffe hinzufügt, die sich mit den beim Entwickeln entstehenden Oxydationsprodukten des Entwicklers zu schwer löslichen gefärbten Körpern kuppeln. Je nach den angewandten Entwicklern oder Kupplungskörpern erhält man Vertreter verschiedener Farbstoffklassen, von denen folgende als Beispiele angeführt seien:

p-Amidophenole + Phenole = Indophenole,
 p-Phenylendiamine + Phenole = Indoaniline und Oxazime,
 p-Phenylendiamine + Amine = Indamine,
 p-Phenylendiamine + Thiophenole = Indothiophenole,
 p-Amidophenole } + { Verbindungen, die saure Methylen- } = Azomethine.
 p-Phenylendiamine } + { verbindungen enthalten }

Die am schwersten löslichen Körper erhält man mit p-Phenylendiamin als Entwickler und Phenolen oder Verbindungen mit sauren Methylengruppen als Kupplungskörper.

Die p-Phenylendiamine umfassen hierbei auch die Seitenketten- und Kernhomologen, die in der Amidogruppe oder im Kern substituierten Verbindungen des p-Phenylendiamins.

Beispiele: p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, Amido-p-Phenylendiamin, Chlor-p-Phenylendiamin, Monoäthyl-p-Phenylendiamin, Dimethyl-p-Phenylendiamin.

Ferner kann die Amidogruppe auch in ein Ringsystem eingeschlossen sein: p-Aminophenylpiperidin.

Unter Phenolen sind ebenfalls die Seitenketten- und Kernhomologen und die Substitutionsprodukte zu verstehen.

Beispiele: Phenol, Kresol, Naphtol, o-Amidophenol, Trichlornaphtol, Resorcinmethylether, Naphtolsulfosäure.

Die sauren Methylenverbindungen können sowohl aliphatischer als auch aromatischer Natur sein.

Beispiele: Acetessigester, Malonnitril, Chloracetophenon, Diketohydrinden, Nitrobenzylcyanid, Thioindoxyl.

5 Ferner kann die Methylengruppe substituiert sein, sofern bei der Reaktion der Substituent abgespalten wird.

Beispiele: Chloracetessigester, Thioindoxylcarbonsäure.

Die bei diesen Entwicklungsprozessen entstehenden Farbstoffe kann man zu Leukoverbindungen reduzieren, denen ebenfalls entwickelnde Eigenschaften zukommen, und die gleichfalls direkt beim Entwickeln farbige Bilder geben, sofern die Oxydationsprodukte schwer löslich sind. Auch hierbei zeigt es sich, daß die oben speziell genannten Farbstoffklassen die besten Resultate ergeben.

Die entwickelnden Eigenschaften eines Teiles dieser Farbstoffklassen sind schon bekannt; z. B. ist der Entwickler Pyramidol als Dioxydiphenylamin ein Leukoindophenol. Doch wurden nur schwarze Bilder erhalten und nicht beobachtet, daß so schwer lösliche gefärbte Oxydationsprodukte erhalten werden können, daß man farbige Bilder erhält. Es ist hierfür empfehlenswert, den Zusatz von Natriumsulfit oder ähnlichen Körpern zu unterlassen.

Die Verwendung der Leukokörper ist jedoch nicht sehr zweckmäßig, da sie leicht veränderlich sind, während die zuerst beschriebene getrennte Verwendungsform den Vorteil hat, daß die Komponenten getrennt aufbewahrt werden können und erst unmittelbar vor dem Entwickeln oder beim Entwickeln gemischt zu werden brauchen.

Die farbigen Entwickler können auch in der Form verwandt werden, daß man sie der Schicht oder dem Schichtträger einverleibt oder in eine besondere Schicht an die lichtempfindliche Schicht bringt. Hierbei kann man entweder die Leukoverbindung, die getrennten Komponenten oder nur einen von beiden benutzen.

45 Das Farbstoffbild kann man isolieren, indem man das Silber durch einen der bekannten Abschwächer entfernt.

Beispiele.

50 1. 2 g Trichlornaphtol in 20 ccm Aceton gelöst und zu folgender Lösung gegeben: 2 g p-Phenylendiaminchlorhydrat, 30 g Soda, 1000 ccm Wasser. Man erhält ein grünblaues Bild.

2. 2 g Thymol in 20 ccm Aceton gelöst, gibt man zu folgender Lösung: 2 g p-Amidophenylpiperidinchlorhydrat, 40 g Soda, 1000 ccm Wasser. Blaues Bild.

60 3. 2 g α -Naphtol gelöst in 20 ccm Aceton, gibt man zu folgender Lösung: 2 g Diäthyl-

paraphenylendiaminchlorhydrat, 30 g Soda, 1000 ccm Wasser. Blaues Bild.

4. 2 g Thioindoxylcarbonsäure, gelöst in 40 ccm Aceton, gibt man zu folgender Lösung und schüttelt gut durch: 2 g Monoäthylparaphenylendiaminchlorhydrat, 40 g Pottasche, 1000 ccm Wasser. Rotes Bild.

5. 2 g o-Nitrobenzylcyanid in 20 ccm Aceton gibt man zu einer Lösung von 2 g Dimethylparaphenylendiaminchlorhydrat, 30 g Soda, 1000 ccm Wasser. Braunrotes Bild.

6. 2 g α -Chloracetessigester in 20 ccm Aceton zu 2 g Diäthylparaphenylendiamin, 40 g Pottasche, 1000 ccm Wasser. Gelbes Bild.

7. 2 g p-Nitrobenzylcyanid in 20 ccm Aceton zu 1 g p-Amidophenol, 40 g Pottasche, 1000 ccm Wasser. Braunes Bild.

8. 2 g 4-Oxy-2-amido-4-diäthylamidodiphenylamin, 50 g Pottasche, 1000 ccm Wasser. Blaues Bild.

9. 2 g 4-Dimethylamidophenyl- μ -cyanazomethinphenyl, 100 g Pottasche, 1000 ccm Wasser. Orangefarbenes Bild.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung farbiger photographischer Bilder, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklung von in Halogensilberschichten erhaltenen latenten Bildern mit solchen Entwicklern vorgenommen wird, die neben der entwickelnden Substanz einen Körper enthalten, der sich mit dem Oxydationsprodukt des Entwicklers zu einem schwer löslichen gefärbten Körper kuppelt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Leukoverbindungen der nach Anspruch 1 entstehenden Farbstoffgruppen zum Entwickeln verwandt werden.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die die Farbe gebende Entwicklungssubstanz oder der Entwickler und der Kupplungskörper oder nur einer von beiden in die zu entwickelnde Schicht, in den Schichtträger oder in eine besondere Schicht an die zu entwickelnde Schicht gebracht wird.

4. Ausführungsart des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das p-Phenylendiamin mit dem Naphtol und seinen Derivaten benutzt wird, daß ferner als Entwickler die Seitenketten- und Kernhomologen des p-Phenylendiamins und seine oder deren im Kern oder in einer Amidogruppe substituierten Derivate verwandt werden, wobei die Amidogruppe auch in einem Ringsystem enthalten sein kann und als Kupplungskörper das Phenol, seine Seitenketten- und Kernhomologen,

seine oder deren Halogen-, Amido-, Sulfosäure-, Hydroxylderivate oder deren Ester verwandt werden.

5. Ausführungsart des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Entwickler das p-Amidophenol, seine Seitenketten- und Kernhomologen, seine oder deren Kernsubstitutionsprodukte und das p-Phenylendiamin, seine Seitenketten- und Kernhomologen, seine und deren im Kern und in einer Amidogruppe substi-

tuierten Derivate, bei denen eine Amidogruppe auch in einem Ringsystem enthalten sein kann, verwandt werden, und das als Kupplungskörper aliphatische oder aromatische Methylenverbindungen von saurem Charakter verwandt werden. 15

6. Ausführungsart des Verfahrens nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Leukoverbindungen der in 4. und 5. angegebenen Verbindungen zum Entwickeln verwandt werden. 20