

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

96567

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 02.11.73 (P. 166290)

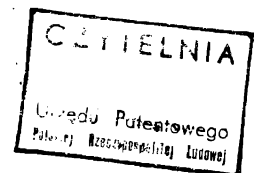
Pierwszeństwo: 03.11.72
Niemiecka Republika Demokratyczna

Zgłoszenie ogłoszono: 02.12.74

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1978

MKP
G03c 1/40

Int. Cl.².
G03C 1/40



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: VEB Filmfabrik Wolfen,
Wolfen (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania materiału fotograficznego opartego na emulsjach chlorowcosrebrowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania materiału fotograficznego opartego na emulsjach chlorowcosrebrowych, który zawiera barwniki azowe o co najmniej jednej grupie sulfonamidowej i jednej grupie kwasu sulfonowego lub kwasu karboksylowego.

Znany jest sposób ochrony światłoczułych warstw emulsyjnych wielowarstwowego materiału do fotografii kolorowej przed niepożądanym światłem określonych zakresów widma, polegający na tym, że warstwy emulsyjne albo warstwę sąsiadującą zabarwia się selektywnie absorbującymi substancjami.

Jako substancje absorbujące światło stosuje się np. molekularnie rozpuszczone organiczne barwniki, pigmenty lub zawiesiny koloidalne, np. srebro koloidalne. Tego rodzaju barwniki można stosować do rozdzielania barw, np. warstwy filtra żółtego, do likwidowania odbłasku dyfuzyjnego albo odbiciowego albo do uzgodnienia barw. Wszystkie tego rodzaju związki adsorbujące światło, są w dalszym ciągu zestawione jako barwniki filtracyjne.

W odniesieniu do barwników filtracyjnych stawia się następujące wymagania: fotograficzna nieaktywność, dostosowana dokładnie do celu zastosowania, selektywna absorpcja światła, odporność dyfuzyjna, możliwość całkowitego usuwania lub odbarwiania w zwykłym procesie obróbki fotograficznej.

Jednakże wymagania te znane dotychczas barwniki filtracyjne spełniają tylko częściowo. Liczne barwniki wykazują niedostateczną selektywność absorpcji. Wiele barwników organicznych dyfunduje w wiązaniu wielowarstwowym w sposób niekontrolowany. Barwniki organiczne z grupami uodporniającymi na dyfuzję, np. rodnikami alkilowymi o długich łańcuchach dają się usuwać tylko częściowo albo wcale w normalnym procesie obróbki fotograficznej.

Dotyczy to również barwników, wymienionych w opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 537103, które są uodpornione na dyfuzję przez N-dwupodstawione grupy sulfonamidowe. Jak stwierdzono, tego rodzaju barwniki w zwykłych kąpielach fotograficznych zostają usunięte tylko do tego stopnia niecałkowicie, że ich zastosowanie w nowoczesnych materiałach fotograficznych jest niemożliwe.

Niektóre barwniki organiczne można stosować tylko w warstwach o ściśle ograniczonym zakresie pH albo tylko w określonych rodzajach żelatyny. Ponadto w zastosowaniu niektórych barwników organicznych przeszkadza skomplikowany proces wytwarzania i związana z tym wysoka cena. Sole srebra są odporne na dyfuzję i zostają całkowicie odbarwione, wykazują jednakże aktywność fotograficzną. Warstwy filtracyjne, które zawierają sole srebra, muszą być dlatego oddzielone za pomocą dodatkowych warstw pośrednich od warstw emulsyjnych i/albo zawierać substancje, które unieszkodliwiają produkt utleniania wywoływacza. Właściwości spektralne soli srebra nie są optymalne.

Celem wynalazku jest dostarczenie materiałów fotograficznych o polepszonych właściwościach.

Zadaniem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania barwników organicznych, które są fotograficznie obojętne, pozwalają się całkowicie usunąć w zwykłych kąpielach do obróbki, wykazują polepszone zachowanie się dyfuzyjne i wysoką selektywność absorpcji.

Nieoczekiwane zadanie to rozwiązano w ten sposób, że do mającej chronić warstwy emulsyjnej albo odpowiedniej warstwy pomocniczej fotograficznego wiązania wielowarstwowego wprowadza się barwnik azowy o ogólnym wzorze $A-N=N-B$, w którym A oznacza grupę o wzorze 1 albo ewentualnie podstawiony skondensowany pierścień aromatyczny albo heteroaromatyczny, taki jak naftyłowy albo benzotiazolowy i B oznacza grupę o wzorze 2, odpowiednio podstawiony naftol, naftyloaminę albo aminonaftele, R_1 oznacza alkil, grupę o wzorze $-SO_2NHR_4$, o wzorze 3 albo 4, R_2 oznacza wodór, alkil, grupę $COOH$, $COOR_4$, chlorowiec, grupę $-SO_3H$, $-OR_4$, R_3 oznacza wodór, alkil, grupę $COOH$, $COOR_4$, $CONH_2$, $CONHR_4$, R_4 oznacza alkil, podstawiony alkil, aryl, podstawiony aryl, R_5 oznacza wodór, alkil, chlorowiec, grupę $-OR_4$, R_6 oznacza wodór, grupę $COOH$, $COOR_4$, SO_2NH_4 , chlorowiec, grupę $-SO_3H$.

Dla uzyskania właściwości według wynalazku konieczne jest, aby barwnik zawierał co najmniej jedną monopodstawioną grupę sulfonamidową i jedną grupę kwasu sulfonowego lub grupę kwasu karboksylowego.

Podstawnik Z może uzupełniać przedstawiony pierścień np. do: podstawionego naftalenu, benzotiazolu, benzoksazolu, chinoliny albo benzoselenazolu. Barwniki tego rodzaju mogą być zawarte w warstwie emulsyjnej albo w specjalnej warstwie żelatynowej.

Zaletę wynalazku stanowi dostarczenie materiałów fotograficznych, których właściwości zostają polepszone za pomocą barwników filtracyjnych o szczególnie korzystnej absorpcji. Przez odpowiednią zmianę podstawników R_1 , R_2 i R_3 można wpływać na położenie maksimum absorpcji i przebieg krzywej absorpcji według potrzeby w szerokim zakresie. Dalsze dostosowanie absorpcji do pożądanego każdorazowo optimum można osiągnąć przez zmieszanie kilku barwników o różnej absorpcji. Można przy tym stosować zarówno kilka barwników według wynalazku jak również jeden barwnik według wynalazku w mieszaninie z innymi barwnikami.

Szczególna zaleta polega na tym, że barwniki według wynalazku w przeciwieństwie do znanych dotychczas barwników azowych nieoczekiwanie można łatwo i całkowicie usunąć za pomocą wody w zwykłych fotograficznych kąpielach do obróbki i pomimo to nie wykazują wcale lub tylko niewielką dyfuzję.

Nieoczekiwane właściwości barwników według wynalazku polegają na kombinacji jednej lub kilku grup sulfonamidowych z grupą kwasu sulfonowego lub kwasu karboksylowego w cząsteczce barwnika. Jeśli cząsteczki zawierają więcej niż jedną grupę kwasu sulfonowego albo brak jest grupy sulfonamidowej, wówczas występuje silna dyfuzja. Jeśli natomiast brakuje grupa kwasowa, to barwniki w fotograficznych kąpielach do obróbki zostają usunięte tylko niecałkowicie. Przy tym położenie wymienionej grupy w cząsteczce ma znaczenie drugorzędne i może być zmieniane odpowiednio do wzoru ogólnego.

Przyczyna tych nieoczekiwanych właściwości tkwi w odwracalnej substatywnej zależności między grupą sulfonamidową i żelatyną w związku z pozostałą budową cząsteczki. Dalsza zaleta polega na tym, że tego rodzaju barwniki można wytwarzać w sposób prosty i tani z łatwo dostępnych substancji wyjściowych. Wytwarzanie przeprowadza się w znany sposób przez sprzęganie azowe, podane np. w „Farbenchemie”, Frierz-Dawid i Blangley, wydanie 8, 1952.

Niektóre z barwników według wynalazku są już stosowane w przemyśle włókienniczym, jednak ich nieoczekiwane dobre właściwości w materiałach fotograficznych były dotąd niezbrane. Zaletę stanowi również to, że barwniki tego rodzaju można stosować w bardzo szerokim zakresie pH 4–9. Wyjątek stanowią barwniki, w których podstawnik R_1 oznacza grupę o wzorze $-NH-SO_2-C_6H_5-R_2$, które już w zakresie słabo alkalicznym wykazują zmianę barwy.

Barwniki według wynalazku można wprowadzać w żelatynach roztwarzanych zarówno w środowisku kwaśnym jak również alkalicznym, przy czym nie pogarsza to ich właściwości. Również zawartość siarczynów lub elektrolitów w żelatynie nie ma wpływu. Możliwe jest również częściowe zastąpienie żelatyny przez inne hydrofilowe polimerowe środki wiążące. Poważna zaleta polega na tym, że barwniki według wynalazku są fotograficznie całkowicie obojętne, nie jest dlatego potrzebne odlewanie warstw pośrednich między warstwą

filtracyjną i warstwą emulsyjną lub dodawanie do warstwy filtracyjnej substancji, które unieszkodliwiają produkt utleniania wywoływacza. Zastosowanie barwników według wynalazku umożliwia stosowanie nowoczesnych technologii polewania.

Dalsza zaleta wynalazku polega na tym, że barwniki są dobrze rozpuszczalne w wodzie albo w rozpuszczalnikach mieszających się dobrze z wodą, szczególnie jednak w rozcieńczonych ługach, tak że można je stosować w postaci roztworów o dużym stężeniu i tym samym obciążać tylko nieznacznie bilans cieczy gotowej do odlewania emulsji.

Wynalazek wyjaśniają bliżej przykłady wykonania.

Przykład I. Na fotograficzny nośnik warstwowy nanosi się 3,5% roztwór żelatyny, który zawiera 2 g barwnika azowego o wzorze 5 na kg.

Otrzymuje się przy grubości warstwy $2,2\mu$ o gęstości spektralnej w maksimum wynoszącym 0,78 i maksimum absorpcji 425 nm (krzywa A na załączonym wykresie).

W drugiej próbie nanosi się koloidalną warstwę srebrową o porównywalnej gęstości (krzywa B na wykresie). Porównanie właściwości spektralnych wskazuje, że warstwa filtracyjna według wynalazku wykazuje w zakresie 400–450 nm wyższą absorpcję, absorpcja w zakresie 450–500 nm pozostaje jednakowa i w zakresie powyżej 500 nm jest mniejsza. Po wywołaniu i utrwaleniu w znanych kąpielach fotograficznych warstwa jest bezbarwna.

Przykład II. Na próbę otrzymaną według przykładu I naprasowuje się warstwę żelatyny, spęcznioną wstępnie w wodzie destylowanej i utrzymuje w kontakcie w ciągu 10 minut. W drugiej próbie bada się w takich samych warunkach próbkę, która zamiast barwnika według przykładu I została zabarwiona w takiej samej gęstości tartrazyną. Z próbki według przykładu I praktycznie nie dyfunduje barwnik do warstwy żelatyny, podczas gdy tartrazyna rozdziela się równomiernie w obydwóch warstwach.

Przykład III. Na fotograficzny nośnik warstwowy nanosi się w znany sposób emulsję bromosrebrową czułą na czerwień, która na 1 kg emulsji zawiera 15 g niebiesko-zielonego składnika sprzęgającego F 546 /BIOS Final Report 721, 23, 1946/, 30 mg uczulacza czerwieni Rr 1953 /BIOS Final Report 721, 10, 1946/ oraz stabilizator i odpowiedni środek zwilżający, emulsję bromosrebrową czułą na zieleni, która na 1 kg emulsji zawiera 18 g purpurowego składnika sprzęgającego 1-/4-fenoksy-3-sulfofenylo/- 3-stearoilooamino-pirazononu-/5/, 20 mg uczulacza zieleni Rr 340 /BIOS Final Report 721, 7, 1946/, oraz znane dodatki i pośrednią warstwę żelatynową, która w 1 kg zawiera 2 g barwnika azowego według wynalazku, według przykładu I.

Na podstawie wyciągów filtracyjnych bada się czułość wobec światła o różnej długości fali. W drugiej próbie jako warstwę filtracyjną stosuje się srebro koloidalne o takiej samej gęstości. Okazuje się przy tym, że ochrona przed niepożądanym światłem zakresu widma 400–500 nm jest lepsza o 1/2 przesłony, podczas gdy czułość dla światła zakresów długości fal 500–600 nm i 600–750 nm oraz zadymienie pozostają takie same.

Przykład IV. Na fotograficzny nośnik warstwowy nanosi się 4% roztwór żelatyny, który zawiera na 1 kg 2 g barwnika o wzorze 6. Przy grubości warstwy 3μ znajduje się maksimum absorpcji 495 nm i gęstość maksymalną 0,60.

Badanie dyfuzji analogicznie jak w przykładzie II wykazuje, że barwnik jest odporny na dyfuzję. Po przejściu przez zwykłe fotograficzne kąpiele do obróbki warstwa jest bezbarwna. Odporność na dyfuzję i możliwość całkowitego usuwania stwierdza się w dalszych próbach również przy dodaniu do różnych emulsji chlorowcosrebrowych o różnym składzie.

Przykład V. Analogicznie jak w przykładzie I nanosi się roztwór żelatyny, który zawiera 5 g barwnika o wzorze 7 na kg.

Znajduje się maksimum absorpcji 455 nm i gęstość 0,50 przy grubości warstwy $2,6\mu$.

Badanie dyfuzji analogicznie jak w przykładzie II wykazuje niewielką dyfuzję około 5% ogólnej ilości barwnika. Po wywołaniu i utrwaleniu w zwykłych kąpielach fotograficznych warstwa jest bezbarwna.

Analogiczne wyniki uzyskuje się za pomocą następujących barwników:

Związek o wzorze 8, maksimum absorpcji 460 nm,

związek o wzorze 9, maksimum absorpcji 430 nm,

związek o wzorze 10, maksimum absorpcji 430 nm,

związek o wzorze 11, maksimum absorpcji 510 nm.

Zastrzeżenia patentowe

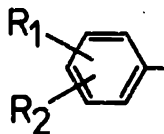
1. Sposób wytwarzania materiału fotograficznego opartego na emulsjach chlorowcosrebrowych, przez naniesienie na nośnik co najmniej jednej warstwy zabarwionej barwnikiem azotowym, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się warstwę zabarwioną co najmniej jednym barwnikiem o ogólnym wzorze $A-N=N-B$, w którym A

oznacza grupę o wzorze 1 albo ewentualnie podstawiony skondensowany pierścień aromatyczny albo heteroaromatyczny, taki jak naftalenowy albo benzotiazolowy, i B oznacza grupę o wzorze 2, albo odpowiednio podstawiony naftol, naftyloaminę albo aminonaftol i podstawnik R_1 oznacza alkil, grupę $-\text{SO}_2-\text{NH}-R_4$, grupę o wzorze 3 albo 4, R_2 oznacza wodór, alkil, grupę COOH , COOR_4 , chlorowiec, grupę $-\text{OR}_4-$, $-\text{SO}_3\text{H}$, R_3 oznacza wodór, alkil, grupę COOH , COOR_4 , CONH_2 , CONHR_4 , R_4 oznacza alkil, podstawiony alkil, aryl, podstawiony aryl, R_5 oznacza wodór, alkil, chlorowiec, grupę $-\text{OR}_4$, R_6 oznacza wodór, COOH , COOR_4 , SO_2NHR_4 , chlorowiec, $-\text{SO}_3\text{H}$. przy czym podstawniki są tak dobrane, że cząsteczka barwnika zawiera jedną grupę kwasu sulfonowego albo kwasu karboksylowego i co najmniej jedną grupę sulfonamidową.

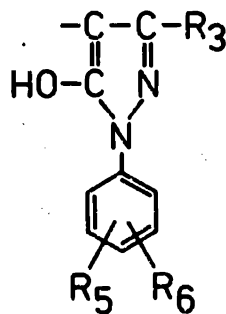
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się warstwę emulsyjną zabarwioną barwnikiem o ogólnym wzorze $\text{A}-\text{N}=\text{N}-\text{B}$, w którym A i B mają znaczenie podane w zastrz. 1.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się warstwę żelatynową zabarwioną barwnikiem o ogólnym wzorze $\text{A}-\text{N}=\text{N}-\text{B}$, w którym A i B mają znaczenie podane w zastrz. 1.

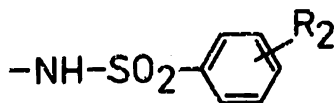
4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się warstwę zabarwioną mieszaniną dwóch lub więcej barwników o wzorze $\text{A}-\text{N}=\text{N}-\text{B}$, w którym A i B mają znaczenie podane w zastrz. 1, o różnej absorpcji.



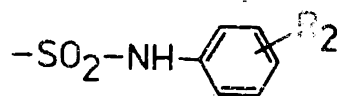
WZÓR 1



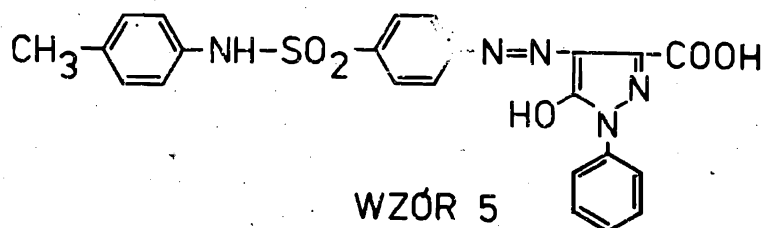
WZÓR 2



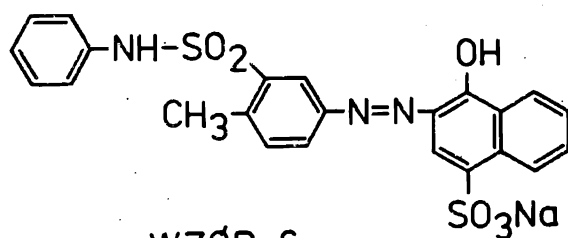
WZÓR 3



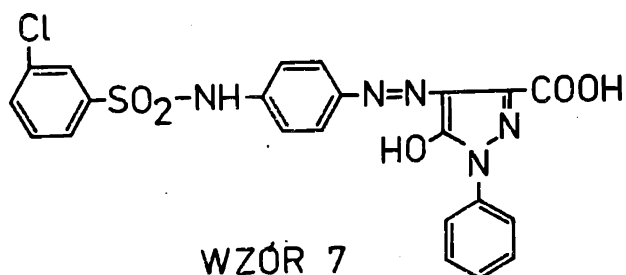
WZÓR 4



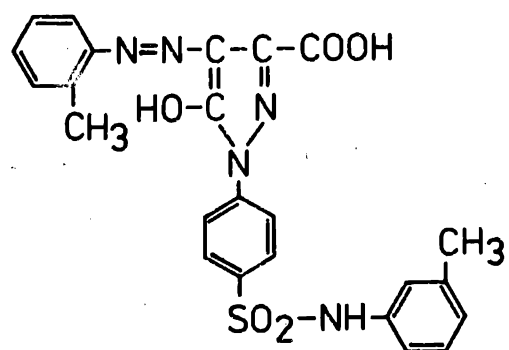
WZÓR 5



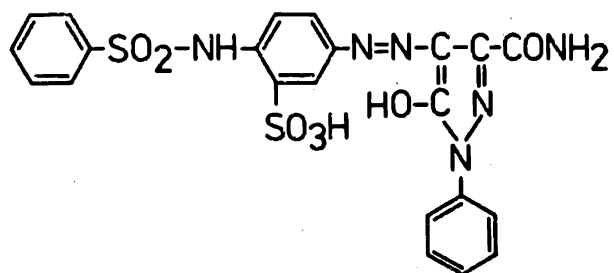
WZÓR 6



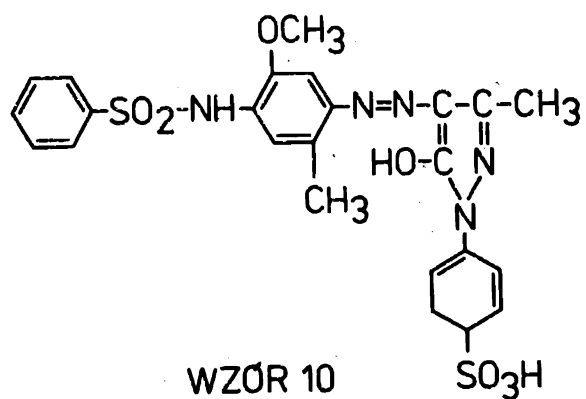
WZÓR 7



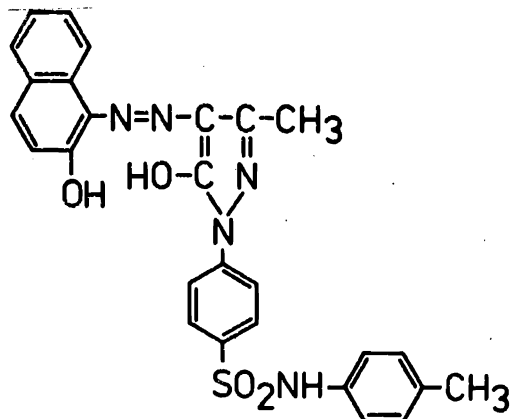
WZÓR 8



WZÓR 9



WZÓR 10



WZÓR 11

