



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

204 323

Int.Cl.³

3(51) G 03 C 7/32

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C/ 2388 927

(22) 12.04.82

(44) 23.11.83

(71) VEB FILMFABRIK WOLFEN; DD;

(72) ROTH, CHRISTOPH, DR. DIPL.-CHEM.; PLASCHNICK, DIETER, DIPL.-CHEM.; KUHRT, ANGELA, DIPL.-CHEM.;
TAMM, JOHANN, DIPL.-CHEM.; KUHNERT, LOTHAR, DIPL.-CHEM., DD

(73) siehe (72)

(74) VIKTORIA PRELL VEB FILMFABRIK WOLFEN PATENTABTEILUNG 4440 WOLFEN 1 PUSCHKINPLATZ

1

(54) VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER FOTOGRAFISCHEN EIGENSCHAFTEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der fotografischen Eigenschaften von rotempfindlichen silberhalogenidhaltigen Schichten. Ziel und Aufgabe sind es, Empfindlichkeit und Gradation der rotempfindlichen Schicht in farbenfotografischen Silberhalogenidmaterialien, die hydrophobe Farbkuppler enthalten zu verbessern und die Reaktivität der dispersen Phase zu erhöhen. Erfindungsgemäß setzt man zur Erhöhung der Empfindlichkeit und Gradation der rotempfindlichen Schicht, die in dispergierter Form hydrophobe Blaugrünkuppler enthält, der dispersen Phase 0,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf den hydrophoben Blaugrünfarbkuppler, eines hydrophilen Blaugrünkupplers der allgemeinen Formel zu R_1 Wasserstoff, $-SO_3H$, $-SO_2NHR_3$, $-COOH$, R_2 Alkyl, Aralkyl, die, wenn R_1 Wasserstoff ist, $-SO_3H$ oder $-COOH$ enthalten, R_3 C_1 bis C_8 Alkyl. Formel



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 204 323

Int.Cl.³

3(51) G 03 C 7/32

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C/ 2388 927

(22) 12.04.82

(44) 23.11.83

- (71) VEB FILMFABRIK WOLFEN; DD;
(72) ROTH, CHRISTOPH, DR. DIPL.-CHEM.; PLASCHNICK, DIETER, DIPL.-CHEM.; KUHRT, ANGELA, DIPL.-CHEM.;
TAMM, JOHANN, DIPL.-CHEM.; KUHNERT, LOTHAR, DIPL.-CHEM., DD
(73) siehe (72)
(74) VIKTORIA PRELL VEB FILMFABRIK WOLFEN PATENTABTEILUNG 4440 WOLFEN 1 PUSCHKINPLATZ
1

(54) VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER FOTOGRAFISCHEN EIGENSCHAFTEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der fotografischen Eigenschaften von rotempfindlichen silberhalogenidhaltigen Schichten. Ziel und Aufgabe sind es, Empfindlichkeit und Gradation der rotempfindlichen Schicht in farbenfotografischen Silberhalogenidmaterialien, die hydrophobe Farbkuppler enthalten zu verbessern und die Reaktivität der dispersen Phase zu erhöhen. Erfindungsgemäß setzt man zur Erhöhung der Empfindlichkeit und Gradation der rotempfindlichen Schicht, die in dispergierter Form hydrophobe Blaugrünkuppler enthält, der dispersen Phase 0,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf den hydrophoben Blaugrünfarbkuppler, eines hydrophilen Blaugrünkupplers der allgemeinen Formel zu. R_1 Wasserstoff, $-SO_3H$, $-SO_2NHR_3$, $-COOH$, R_2 Alkyl, Aralkyl, die, wenn R_1 Wasserstoff ist, $-SO_3H$ oder $-COOH$ enthalten, R_3 C_1 bis C_8 Alkyl. Formel

Zur PS Nr. 204 323

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Patent aufrechterhalten nach § 12 Abs. 3 ErstrG)

238892 7

Dr. Roth
DC. Plaschnick
DC. Kuhrt
DD. Tamm
Dr. Kuhnert

Int.Cl.³: G 03 C 7/26
G 03 C 1/06

Verfahren zur Verbesserung der fotografischen Eigenschaften

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der fotografischen Eigenschaften von rotempfindlichen, silberhalogenidhaltigen Schichten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, hydrophobe Farbkuppler durch Dispergierung in feinteiliger Form in fotografische Silberhalogenidmaterialien einzulagern. Meist werden diese in hochsiedenden Lösungsmitteln gelöst und liegen in Form von Tröpfchen in den fotografischen Schichten vor. (US-PS 2 322 027). Ein Nachteil dieser dispergierten Kuppler ist, daß sie zu geringer empfindlichen Materialien im Vergleich zu den entsprechenden hydrophilen Kupplern führen. Besonders bei rotempfindlichen, silberhalogenidhaltigen Schichten beeinträchtigen sie bei Verwendung der meisten Sensibilisatoren die Empfindlichkeit. Dieser Nachteil kann auch durch Erhöhung der Kupplerkonzentration nicht beseitigt werden. In der BE-PS 665 311 wird vorgeschlagen, einen Teil des hydrophoben Kupplers durch in alkalischer Lösung gelösten hydrophilen Kuppler zu ersetzen. Dieser wird der Silberhalogenidemulsion zugesetzt, bevor eine Mischung mit dem dispergierten hydrophoben Farbkuppler erfolgt.

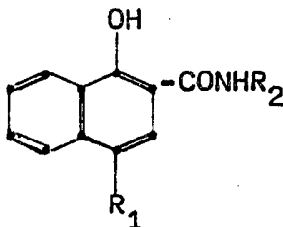
Dieses Verfahren hat zum Nachteil, daß durch die Zugabe der hydrophilen Farbkupplerlösung eine Viskositätserhöhung sowie eine Versprödung der fotografischen Schichten zu verzeichnen ist. Es ist weiterhin bekannt, durch Mischdispergierung von zwei verschiedenen hydrophoben Farbkupplern wärme- und feuchtigkeitsbeständigere Materialien zu erhalten (JP-PS 5 5065-953). Eine Empfindlichkeitsverbesserung ist mit diesem Verfahren aber nicht möglich.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der fotografischen Eigenschaften von rotempfindlichen silberhalogenidhaltigen Schichten farbenfotografischer Materialien, die in dispergierter Form hydrophobe Farbkuppler enthalten.

Um die fotografischen Eigenschaften wie Empfindlichkeit und Gradation der rotempfindlichen Schicht in farbenfotografischen Silberhalogenidmaterialien mit hydrophoben Farbkupplern zu verbessern, ist es Aufgabe der Erfindung, die Reaktivität der dispersen Phase zu erhöhen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß man zur Erhöhung der Empfindlichkeit und Gradation der rotempfindlichen Schicht in farbenfotografischen Silberhalogenidmaterialien, die in dispergierter Form hydrophobe Blaugrünfarbkuppler enthält, der dispersen Phase 0,5 bis 25 Gew. %, bezogen auf den hydrophoben Blaugrünkuppler, eines hydrophilen Blaugrünfarbkupplers der allgemeinen Formel



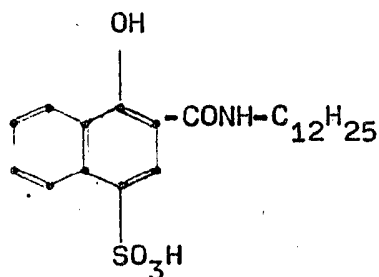
in der

R_1 Wasserstoff, $-SO_3H$, $-SO_2NHR_3$, $-COOH$

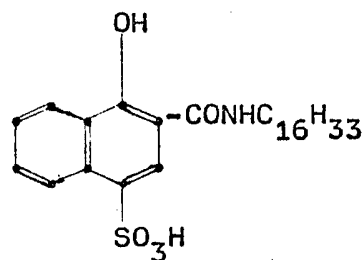
R_2 Alkyl, Aryl, Aralkyl, die, wenn R_1 Wasserstoff ist, $-SO_3H$ oder $-COOH$ enthalten

R_3 C_1 bis C_8 -Alkyl
bedeuten,
zusetzt.

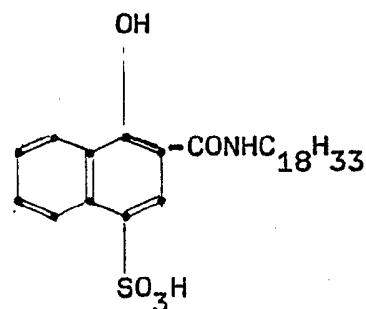
Erfindungsgemäß wird das Verfahren so durchgeführt, daß man den hydrophoben Blaugrünkuppler in einem hochsiedenden organischen mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines niedrigsiedenden Hilfslösungsmittels, löst, 0,5 bis 25 Gew. %, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew. %, bezogen auf den hydrophoben Farbkuppler, des hydrophilen Blaugrünkupplers zusetzt und die erhaltene Lösung in bekannter Weise in eine wäßrige Kolloidzusammensetzung dispergiert.
Für das Verfahren besonders geeignet sind die hydrophilen Blaugrünfarbkuppler



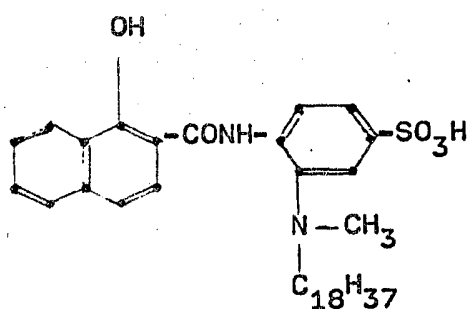
(Verbindung 1)



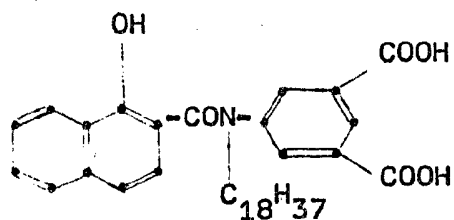
(Verbindung 2)



(Verbindung 3)

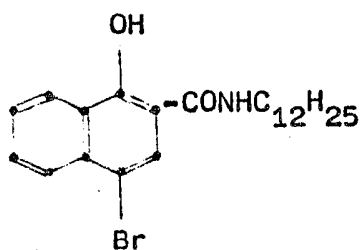


(Verbindung 4)

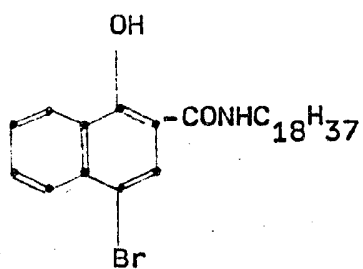


(Verbindung 5)

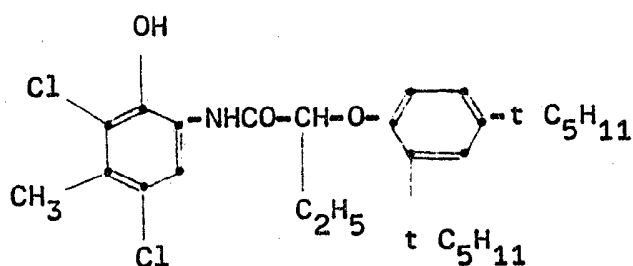
Die hydrophoben Blaugrünkuppler können vom Benzen- wie auch Naphtholtyp sein. Beispiele dafür sind Verbindungen der Struktur:



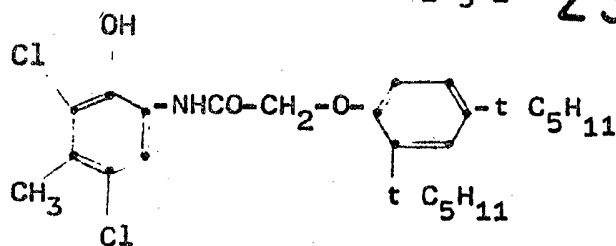
(Verbindung 6)



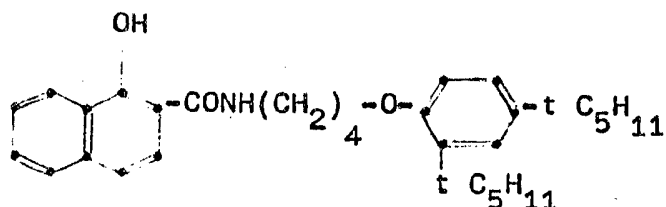
(Verbindung 7)



(Verbindung 8)



(Verbindung 9)



(Verbindung 10)

Erfindungsgemäß kann die disperse Phase auch DIR-Kuppler, Antioxydantien, Klarhalter sowie Farbstoffstabilisatoren enthalten. Die Dispergierung der hydrophoben und des hydrophilen Farbkupplers erfolgt vorzugsweise in wäßriger Gelatinelösung bei pH 6-7, die zusätzlich Tenside, wie beispielsweise Alkylsulfonat, Alkylbenzolsulfonat, Alkyl-naphthalinsulfonat oder Alkylsulfobernsteinsäureester enthält.

Als Lösungsmittel für die Kuppler können alle bekannten wasserunlöslichen hochsiedenden Verbindungen, wie beispielsweise Phosphorsäureester, Phthalsäureester oder Alkylsulfamide verwendet werden. Zur Erzielung einer geringen Teilchengröße ist es vorteilhaft, bei der Dispergierung ein mit Wasser nicht mischbares, niedrigsiedendes Hilfslösungsmittel zu verwenden, das nach der Dispergierung durch Destillation unter vermindertem Druck wieder entfernt wird.

Hydrophile Farbkuppler können nicht nach den bekannten Dispergiertechniken dispergiert werden (DE-OS 2 136 482).

Es ist zwar bekannt, hydrophile Farbkuppler als Netzmittel bei der Dispergierung von hydrophoben Farbkupplern zu verwenden (DE-AS 1 572 133, DE-OS 2 013 419), jedoch müssen sie bei dieser Verfahrensweise zusätzlich in alkalischen Lösungen aufgelöst werden und wirken nur im basischen Bereich. Durch eine hohe Wechselwirkung des alkalisch gelösten Farbkupplers mit Gelatine erfolgt eine enorme Viskositätserhöhung, wodurch der Dispergierungsvorgang erschwert wird. Außerdem tritt eine Versprödung der mit diesen

Dispergaten hergestellten festen Schichten auf. Eine Verbesserung der fotografischen Eigenschaften tritt nicht auf. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich im Gegensatz dazu dadurch aus, daß es die Herstellung von rotempfindlichen, silberhalogenidhaltigen Schichten mit erhöhter Empfindlichkeit und erhöhter Gradation ermöglicht. Es erfolgt durch die Zugabe des hydrophilen Farbkupplers zur dispersen Phase keine Erhöhung der Viskosität der Begießlösung und keine Beeinflussung des für hydrophobe Farbkuppler enthaltende Schichten typischen Quellungs- und Härungsverhaltens. Es erfolgt keine Versprödung der festen Schichten, die sich bei Raumtemperatur wie auch durch Schnellverarbeitung bei höheren Temperaturen entwickeln lassen. Der Einsatz der erfindungsgemäß erhaltenen rotempfindlichen Schichten erfolgt in Color-Negativ-, Positiv-, und-Umkehrmaterialien.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

10 g eines Blaugrünkupplers (Verbindung 6) werden in einem Gemisch aus 25 ml Ethylacetat, 5 ml Trikresylphosphat und 2,5 ml Dibutylphthalat gelöst und mittels Schnellrührwerk 5 Minuten in 100 ml 10 %iger Gelatinelösung, die 1,0 g Na-Diisobutyl-naphthalinsulfat enthält, dispergiert. Anschließend wird das Ethylacetat bei 50°C unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wird eine stabile Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße von 0,18 µm erhalten.

Beispiel 2

Die Verfahrensweise des Beispiels 1 wird wiederholt, wobei zusätzlich 0,5 g der Verbindung 1 zur organischen Lösung gegeben werden. Es wird eine stabile Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße von 0,14 µm erhalten.

Beispiel 3

10 g eines Blaugrünkupplers (Verbindung 8) werden in einem Gemisch aus 30 ml Ethylacetat, 8 ml Trikresylphosphat und 2 ml Dibutylphthalat gelöst und mittels Schnellrührwerk 3 Minuten in 100 ml Gelatinelösung, die 1,0 g Na-Dodecylsulfat enthält, dispergiert. Anschließend wird das Ethylacetat analog

Beispiel 1 entfernt. Es wird eine stabile Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße von 0,15 μ m erhalten.

Beispiel 4

Die Verfahrensweise des Beispiels 3 wird wiederholt, wobei der organischen Lösung zusätzlich 0,3 g der Verbindung 1 zugesetzt werden.

Beispiel 5

Die Verfahrensweise des Beispiels 3 wird wiederholt, wobei der organischen Lösung zusätzlich 0,7 g der Verbindung 1 zugesetzt werden.

Beispiel 6

Die Verfahrensweise des Beispiels 3 wird wiederholt, wobei der organischen Lösung zusätzlich 1,5 g der Verbindung 1 zugesetzt werden.

Beispiel 7

10 g eines Blaugrünkupplers (Verbindung 9) und 0,5 g Verbindung 2 werden in einem Gemisch aus 20 ml Ethylacetat, 3 ml Dibutylphthalat, 5 ml Diethylaurylamid und 2 ml 2,4-Di-tert.amylphenol gelöst und mittels Schnellrührwerk 5 Minuten in 120 ml 8 %iger Gelatinelösung dispergiert, die 12 g des Na-Salzes des Sulfobernsteinsäuredi-2-ethylhexanolesters enthält. Anschließend wird das Ethylacetat analog des Beispiels 1 entfernt.

Beispiel 8

80 g der Dispersionen der Beispiele 1 bis 7 werden mit je 100 g einer Silberhalogenidemulsion mit einem Silbergehalt von 25 g pro kg Emulsion und einem Iodidgehalt von 6 Mol %, die einen Sensibilisator, einen Stabilisator und ein Härtungsmittel enthält, gemischt und die Emulsionsproben auf eine Cellulosetriacetatunterlage vergossen.

Anschließend werden die Proben belichtet und nach folgender Vorschrift verarbeitet:

- | | | |
|--------------------|-------------|------|
| 1. Vorbild | 10 - 20 sec | 27°C |
| 2. Sprühwässerung | 1 - 2 sec | 27°C |
| 3. Farbentwicklung | 3 min | 36°C |
| 4. Stopfbad | 40 sec | 27°C |
| 5. Wässerung | 40 sec | 27°C |

6. 1. Fixierbad	40	sec	27°C
7. Wässerung	40	sec	27°C
8. Bleichbad	1	min	27°C
9. Wässerung	40	sec	27°C
10. 2. Fixierbad	40	sec	27°C
11. Wässerung	1	min	27°C
12. Stabilisator	10	sec	27°C

Vorbad

Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	20 g
Natriumsulfat (wasserfrei)	100 g
Natriumhydroxid	1 g

mit Wasser auf 1 l auffüllen

Farbentwickler

Kalkschutzmittel	1 ml
Natriumsulfat (wasserfrei)	4,35 g
Diäthyl-3-methyl-p-phenylendiaminsulfat	2,95 g
Natriumcarbonat (wasserfrei)	17,1 g
Natriumbromid (wasserfrei)	1,72 g
Natriumhydroxid	0,6 g
Schwefelsäure (7,0 n)	0,62 ml

mit Wasser auf 1 l auffüllen

Stopbad

Schwefelsäure (7,0 n)	50 ml
-----------------------	-------

mit Wasser auf 1 l auffüllen

Fixierbad

Ammoniumthiosulfatlösung (58 %ig)	100 ml
Natriumsulfit (wasserfrei)	2,5 g
Natriumbisulfat (wasserfrei)	10,3 g

mit Wasser auf 1 l auffüllen

Bleichbad

Kaliumferrocyanid (wasserfrei)	30,0	g
Natriumbromid (wasserfrei)	17,7	g

mit Wasser auffüllen auf 1 l

Stabilisator

Formalin	15,0	ml
Stabilisator Zusatz	0,14	ml

mit Wasser auf 1 l auffüllen.

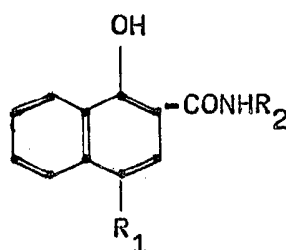
Die fotografischen Ergebnisse der Proben mit den Dispersionen der Beispiele 1 bis 7 sind in folgender Tabelle dargestellt.

Dispersion aus Beispiel Nr.	Empfindlichkeit %	Gradation ↑	Dmin
1	100	2,4	0,14
2	120	2,7	0,13
3	98	2,3	0,12
4	115	2,6	0,10
5	128	2,7	0,10
6	135	2,9	0,11
7	125	3,0	0,08

Die Ergebnisse der Proben aus den Beispielen 2, 4, 5, 6 und 7 zeigen, daß durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise eine signifikante Erhöhung der Empfindlichkeit und Erhöhung der Gradation erzielt wird.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Erhöhung der Empfindlichkeit und Gradation der rotempfindlichen Schicht in farbenfotografischen Silberhalogenidmaterialien, die in dispergierter Form hydrophobe Blaugrünkuppler enthält, g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h , daß man der dispersen Phase 0,5 bis 25 Gew. %, bezogen auf den hydrophoben Blaugrünfarbkuppler, eines hydrophilen Blaugrünfarbkupplers der allgemeinen Formel



in der

R_1 Wasserstoff, $-SO_3H$, $-SO_2NHR_3$, $-COOH$

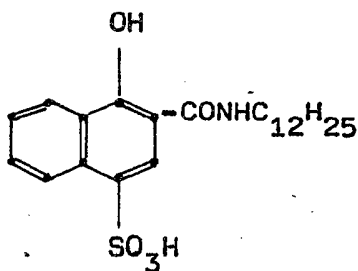
R_2 Alkyl, Aryl, Aralkyl, die, wenn R_1 Wasserstoff ist, $-SO_3H$ oder $-COOH$ enthalten

R_3 C_1 bis C_8 - Alkyl

bedeuten,

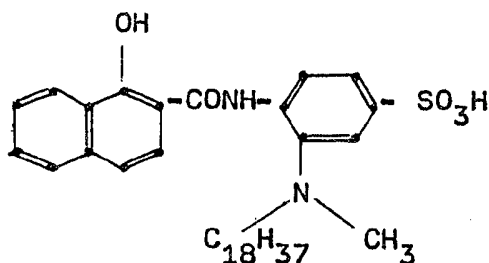
zusetzt.

2. Verfahren zur Erhöhung der Empfindlichkeit und Gradation der rotempfindlichen Schicht nach Punkt 1, g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h , daß man der dispersen Phase 1,5 bis 8 Gew. %, bezogen auf den hydrophoben Blaugrünfarbkuppler, eines hydrophilen Blaugrünfarbkupplers zusetzt.
3. Verfahren zur Erhöhung der Empfindlichkeit und Gradation der rotempfindlichen Schicht nach Punkt 1 und 2, g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h , daß man als hydrophilen Blaugrünfarbkuppler eine Verbindung der Formel



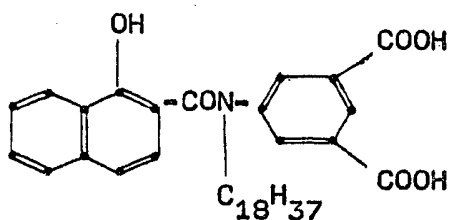
zusetzt.

4. Verfahren zur Erhöhung der Empfindlichkeit und Gradation der rotempfindlichen Schicht nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß man als hydrophilen Blaugrünfarbkuppler eine Verbindung der Formel



zusetzt.

5. Verfahren zur Erhöhung der Empfindlichkeit und Gradation der rotempfindlichen Schicht nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß man als hydrophilen Blaugrünfarbkuppler eine Verbindung der Formel



zusetzt.