



Patent beschränkt
aufrechterhalten nach
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(51) Int. Cl.⁵: G03C 7/32

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD G 03 C / 238 892 7	12. 04. 82	23. 11. 83	28. 04. 94

(30) Unionspriorität:

—

(72) Erfinder: Roth, Christoph, Dipl.-Chem. Dr., 06122 Halle-Neustadt, DE; Plaschnick, Dieter, Dipl.-Chem., 06766 Wolfen, DE; Kuhrt, Angela, Dipl.-Chem., 06766 Wolfen, DE; Tamm, Johann, Dipl.-Chem., DE; Kuhnert, Lothar, Dipl.-Chem., 12589 Berlin, DE

(73) Patentinhaber: Filmfabrik Wolfen GmbH, 06766 Wolfen, DE

(54) Verfahren zur Verbesserung der fotografischen Eigenschaften

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE-AS 1 572 133 EP 0 032 699 A 1
BARCHET, Hans-Peter: Chemie photographischer Prozesse, WTB, 1965, Bd. 31, S. 87 ff.
Mitt.-Bl. Chem. Ges. DDR, 26, 1979, S. 151 ff., Bild 7

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Erhöhung der Empfindlichkeit und Gradation der rotempfindlichen Schicht in farbenfotografischen Silberhalogenidmaterialien, die in dispergierter Form hydrophobe Blaugrünkuppler enthält, **gekennzeichnet dadurch**, daß an sich bekannte naphtholische Blaugrünkuppler eingesetzt werden, wobei man der dispersen Phase 0,5 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf den hydrophoben Blaugrünfarbkuppler, eines hydrophilen Blaugrünfarbkupplers zusetzt.
2. Verfahren zur Erhöhung der Empfindlichkeit und Gradation der rotempfindlichen Schicht nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man der dispersen Phase vorzugsweise 1,5 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf den hydrophoben Blaugrünfarbkuppler, eines hydrophilen Blaugrünfarbkupplers zusetzt.

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 2322 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 665311 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 55065-953). Eine Empfindlichkeitsverbesserung ist mit diesem Verfahren aber nicht möglich. In EP 0032699 ist ein Verfahren beschrieben worden, das es gestattet, hydrophile Farbkuppler zu dispergieren bzw. hydrophobe und hydrophile Farbkuppler nebeneinander in Form eines gemeinsamen Emulgats einzusetzen. Dabei ist Erfolgsvoraussetzung der Einsatz tertiärer aliphatischer Hydroxyamine. Diese bewirken aber als nachteilige Nebenwirkung bei hochempfindlichen Emulsionen wiederum eine Schleierhöhung.

Ziel der Erfindung

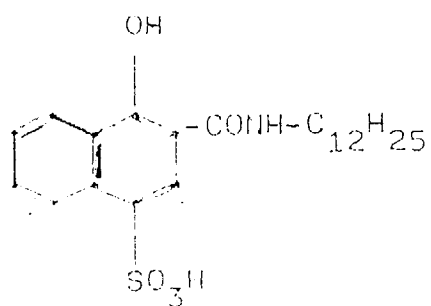
Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der fotografischen Eigenschaften von rotempfindlichen silberhalogenidhaltigen Schichten farbenfotografischer Materialien, die in dispergierter Form hydrophobe Farbkuppler enthalten. Dieses Ziel soll erreicht werden, indem man einerseits die reaktionsaktivierende Wirkung hydrophiler Kuppler bei gemeinsamer Dispergierung mit hydrophoben Kupplern ausnutzt und andererseits dabei auf jegliche Zugabe empfindlichkeitserniedrigender bzw. schleier erhöhender Substanzen verzichtet. Weiterhin soll durch Mengenbegrenzung der hydrophilen Zusätze die in BE-PS 665311 beschriebene Viskositätserhöhung vermieden werden und die positiven Eigenschaften des hydrophoben Emulgates erhalten werden.

Erfindungsgemäß gelingt die Lösung dieser Aufgabenstellung überraschenderweise dadurch, daß man zur Erhöhung der Empfindlichkeit und Gradation der rotempfindlichen Schicht in farbenfotografischen Silberhalogenidmaterialien, die in dispergierter Form hydrophobe Blaugrünkuppler enthält, der dispersen Phase 0,5 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf den hydrophoben Blaugrünkuppler, eines an sich bekannten hydrophilen naphtholischen Blaugrünfarbkupplers zusetzt.

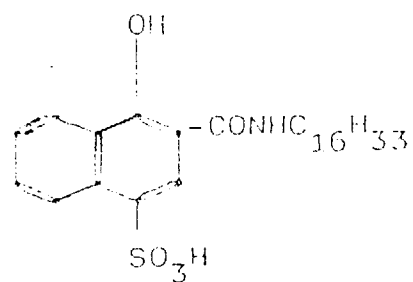
Der geringe Mengenzusatz des hydrophilen Blaugrünkupplers bewirkt dabei einen synergistischen Effekt und erhöht die Empfindlichkeit mehr, als nach den zugesetzten Anteilen zu erwarten ist.

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 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf den hydrophoben Farbkuppler, des hydrophilen Blaugrünkupplers zusetzt und die erhaltene Lösung in bekannter Weise in eine wäßrige Kolloidzusammensetzung dispergiert.

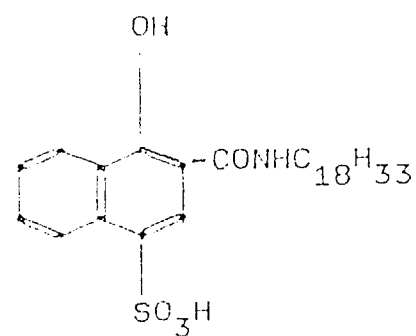
Für das Verfahren besonders geeignet sind die an sich bekannten hydrophilen Blaugrünfarbkuppler



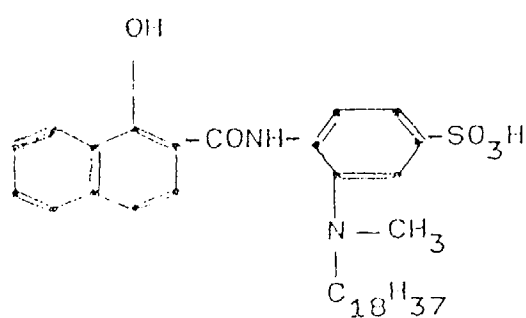
(Verbindung 1)



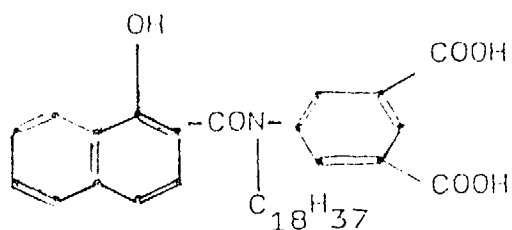
(Verbindung 2)



(Verbindung 3)

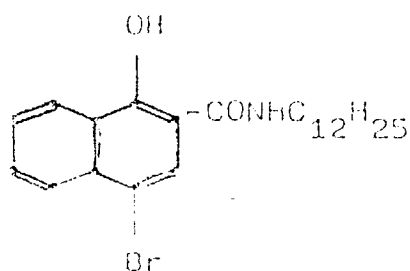


(Verbindung 4)

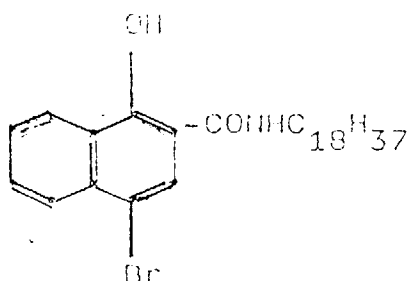


(Verbindung 5)

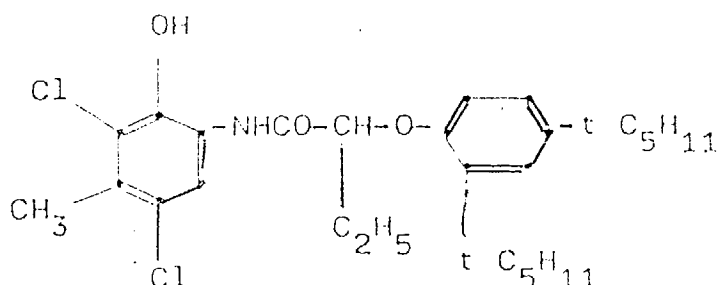
Die hydrophoben Blaugrünkuppler können vom Benzen- wie auch Naphtholtyp sein. Beispiele dafür sind Verbindungen der Struktur:



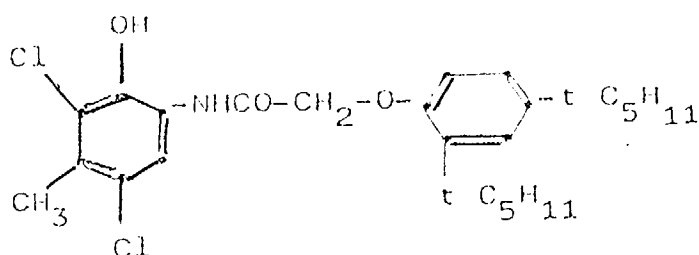
(Verbindung 6)



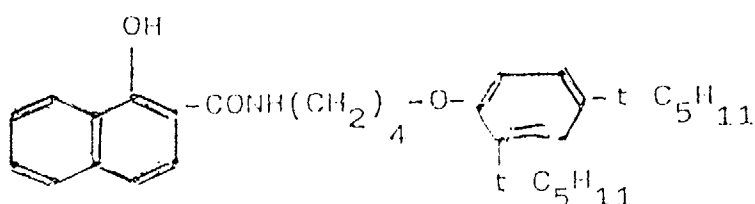
(Verbindung 7)



(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 zusätzliche Tenside, wie beispielsweise Alkylsulfonat, Alkylbenzolsulfonat, Alkyl-naphthalinsulfonat oder Alkylsulfobbernsteinsäureester 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 benannten Dispergiertechniken dispergiert werden (DE-OS 2136482).

Es ist zwar bekannt, hydrophile Farbkuppler als Netzmittel bei der Dispergierung von hydrophoben Farbkupplern zu verwenden (DE-AS 1572133, DE-OS 2013419), 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 Viskositätssteigerung, wodurch der Dispergiervorgang 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 rottempfidlichen Schichten erfolgt in Color-, Negativ-, Positiv- und Umkehrmaterialien.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

10g eines Blaugrünkupplers (Verbindung 6) werden in einem Gemisch aus 25ml Ethylacetat, 5ml Trikresylphosphat und 2,5ml Dibutylphthalat gelöst und mittels Schnellrührwerk 5 Minuten in 100ml 10%iger Gelatinelösung, die 1,0g 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 0,18µm erhalten.

Beispiel 2

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

Beispiel 3

10g eines Blaugrünkupplers (Verbindung 8) werden in einem Gemisch aus 30ml Ethylacetat, 8ml Trikresylphosphat und 2ml Dibutylphthalat gelöst und mittels Schnellrührwerk 3 Minuten in 100ml Gelatinelösung, die 1,0g Na-Dodecylsulfat enthält, dispergiert. Anschließend wird das Ethylacetat analog Beispiel 1 entfernt. Es wird eine stabile Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße von 0,15µm erhalten.

Beispiel 4

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

Beispiel 5

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

Beispiel 6

Die Verfahrensweise des Beispiels 3 wird wiederholt, wobei der organischen Lösung zusätzlich 0,5g der Verbindung 1 zugesetzt werden.

Beispiel 7

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

Beispiel 8

80g der Dispersionen der Beispiele 1 bis 7 werden mit je 100g einer Silberhalogenidemulsion mit einem Silbergehalt von 25g 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. Vorbad	10–20 sec	27 °C
2. Sprühwässerung	1–2 sec	27 °C
3. Farbentwicklung	3 min	36 °C
4. Stoppbad	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	

Stoppbad

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 auf 1 l auffüllen	

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	D _{min}	Viskosität in Pas
1	100	2,4	0,14	32
2	120	2,7	0,13	30
3	98	2,3	0,12	30
4	115	2,6	0,10	34
5	128	2,7	0,10	35
6	135	2,9	0,11	29
7	125	3,0	0,08	35

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. Die gemessene niedrige Viskosität verdeutlicht die Beibehaltung des hydrophoben Charakters des Dispergats.