



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 716

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ G 03 C 7/00

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 09 03 78
(21) PV 1493-78
(32)(31)(33) Právo přednosti od 10 03 77
(WP G 03 C/197 765) Německá
demokratická republika

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 01 01 84

(75)
Autor vynálezu OPPENKOWSKI HANS-JÜRGEN dipl.chem., WOLFEN
BACH GÜNTER dr. dipl.chem., DESSAU
MEISEL ULRICH dipl.chem., DESSAU
HEMPEL BARBARA dipl.chem., WOLFEN (NDR)

(54) Barevný fotografický halogenstříbrný materiál

1

Vynález se týká barevného fotografického materiálu, který obsahuje mezivrstvu se žlutým filtračním barvivem, která se vyznačuje dobrou odstranitelností při krátkodobém zpracování materiálu.

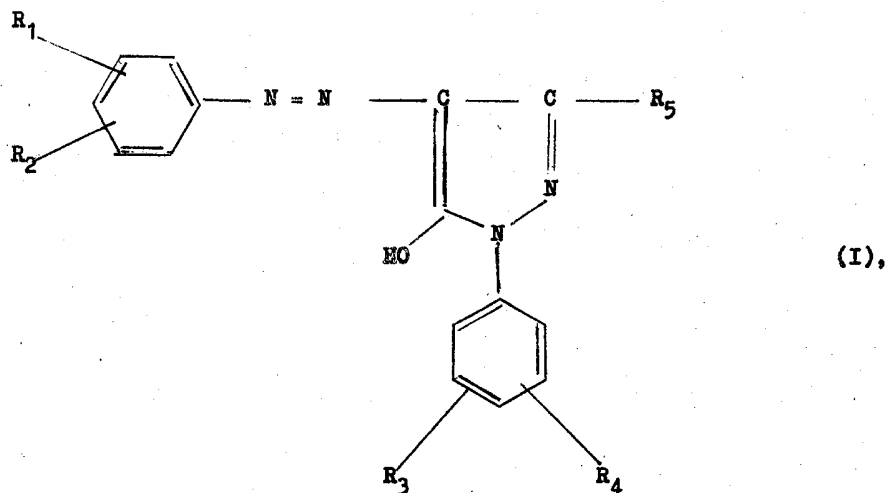
Je známé, že se vysoce citlivé barevné fotografické materiály, jako jsou inverzní a negativní filmy, podrobují krátkodobému zpracování. Pod pojmem krátkodobé zpracování se rozumí v moderní fotografii zpracování se zkrácenými dobami vyvíjení a vypírání. Zkrácené vyvíjení je umožněno přidavkem urychlovačů vyvíjení. Dále je známé, že takové fotografické materiály jsou k ochraně opticky sensibilizovaných emulsních vrstev před krátkovlnným viditelným světlem chráněny žlutými filtračními mezivrstvami. Žluté filtrační mezivrstvy tohoto druhu musejí být fotograficky inaktivní, musejí pro daný účel použití vykazovat přesně přizpůsobenou absorpci světla, obsažené barevné látky nesmějí pokud možno během výroby a skladování fotografického materiálu difundovat do ostatních vrstev, musejí pro daný účel použití vykazovat přesně přizpůsobenou absorpci světla, obsažené barevné látky nesmějí pokud možno během výroby a skladování fotografického materiálu difundovat do ostatních vrstev, musejí být při pochodech fotografického zpracování beze zbytku odstranitelné a nesmějí negativně ovlivňovat mechanické vlastnosti fotografického materiálu. Dosud známé žluté filtrační vrstvy splňují uvedené požadavky pouze částečně.

Obzvláště těžké je připravit žluté filtrační vrstvy, které by na jedné straně při dobré odolnosti proti difuzi, vykazovaly také dobrou odstranitelnost - obzvláště při krátkodobém zpracování - a na druhé straně aby negativně neovlivňovaly mechanické vlastnosti fotografického materiálu. Vzhledem k tomu, že se u žlutých filtračních vrstev vyskytují obzvláště vysoké hustoty (0,9 až 1,0), bývá často velmi obtížné dosáhnout uvedených požadavků.

K vyřešení tohoto problému byly mimo jiné podniknuty pokusy se žlutými azobarvivy substituovanými sulfonamidem. Žlutá azobarviva substituovaná sulfonamidem odpovídají síce požadovaným spektrálním a fotografickým vlastnostem, jsou ale nevhodná v podstatě ze dvou důvodů pro žluté filtrační vrstvy hustoty 0,9 až 1 ve fotografických materiálech, které se podrobují krátkodobému zpracování. Je obtížné nanášet tato barviva se zabarvením hustoty 0,9 až 1 do vrstvy silné 2 μm , neboť na základě vysoké koncentrace barviva dochází často k nežádoucímu vykrystalisování a tím k chybám povlaku. Další důvod je zřetelný na základě nepatrné rozpustnosti tohoto azobarviva po krátkodobém zpracování fotografických materiálů, které obsahují žlutou filtrační mezivrstvu hustoty 0,9 až 1, která způsobuje znehodnocující vysoké zbytkové zabarvení, což vylučuje přidávání těchto barviv do žlutých filtračních vrstev.

Na druhé straně byla zvolena k řešení tohoto problému dobře difundující barviva obsahující kyselé skupiny, která se mohou pomocí basických sloučenin, v následujícím označovaných jako mořidla, fixovat ve žlutých filtračních vrstvách. Obzvláště vhodné a použitelné jsou pro tento účel basické polymery, které na základě své vysoké molekulové hmotnosti zaručují vyloučení difuze. Tak jsou například v US patentu č. 3 048 487 popsány kopolymery maleinimidu. Na základě skutečnosti, že tyto komplexy barviva a mořidla jsou v alkalické vyvíjecí lázni rozrušitelné a takto vzniklá dobře difundující sůl barviva je dobře odstranitelná z vrstvy, je možné dosáhnout také při krátkodobém zpracování kvantitativního odstranění žluté filtrační vrstvy. Nevýhodné je však, že u žlutých filtračních vrstev hustoty 0,9 až 1 musí být na základě velkého množství barviva také odpovídající vysoké množství mořidla. Toto vysoké množství mořidla však způsobuje silné zhoršení mechanických vlastností fotografického materiálu, který tento systém obsahuje. Tak byly botnací vlastnosti a tvrzení porušeny v tak silné míře, že to vedlo ke značným chybám povlaku. Dále zvyšují tato mořidla v takovéto koncentraci viskozitu, což vede ke zvýšení tloušťky lití. Kromě toho je také z hospodářského hlediska zajímavé, snížit množství mořidla.

Výše uvedené nedostatky nemá halogenstříbrný materiál se žlutou filtrační vrstvou odolnou proti difuzi, jehož podstata spočívá v tom, že žlutá filtrační vrstva obsahuje žluté azobarvivo odolné proti difuzi substituované sulfonamidem a alespoň 50 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost barviva, mořidlem odolné proti difuzi fixovaného žlutého azobarviva, přičemž mořidlem odolné proti difuzi fixované žluté azobarvivo je tvořeno sloučeninou obecného vzorce I,



ve kterém značí R_1 a R_3

vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, atom halogenu, alkoxylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo hydroxylovou skupinu,

R_2 a R_4

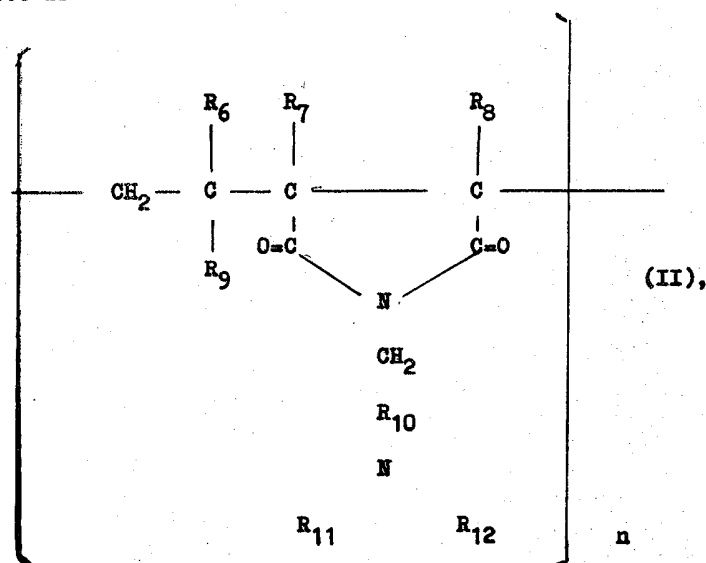
vodíkový atom, karboxylovou skupinu nebo sulfonovou skupinu a

R_5

značí vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxylovou skupinu, alkoxykarbonylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karbonylaminovou skupinu nebo skupinu karbamoylalkylovou s 1 až 4 uhlíkovými atomy,

příčemž R_1 a R_3 , popřípadě R_2 a R_4 mohou být stejné nebo rozdílné a barvivo musí obsahovat alespoň jednu skupinu s kyselým charakterem.

Jako mořidlo pro fixování žlutého azobarviva je ve žluté filtrační vrstvě obsaženo mořidlo obecného vzorce II



202 718

ve kterém značí R_6 , R_7 a R_8

R_9

R_{10}

R_{11} ; R_{12}

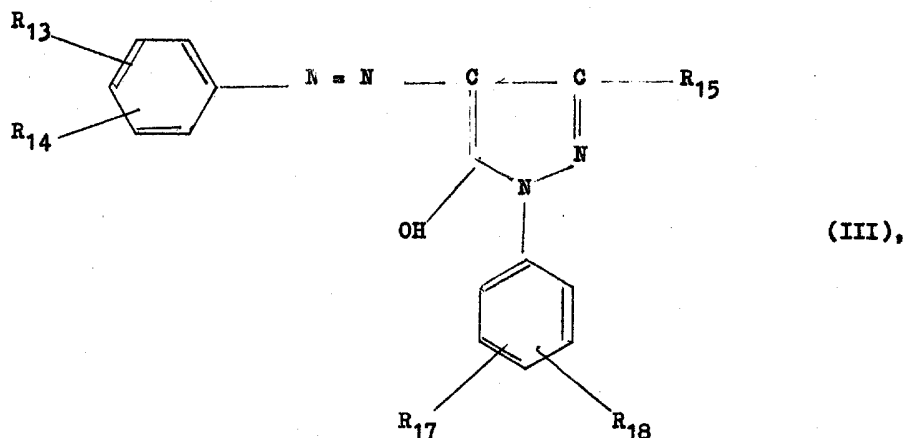
vodíkový atom nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy,

vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, fenylovou skupinu, fenylovou skupinu substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo alkoxykarbonylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy,

alkenylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo hydroxyalkenylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy a

značí alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, piperidinovou nebo morfolinovou skupinu.

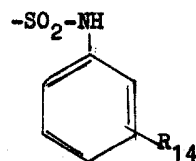
Barevný fotografický materiál obsahuje dále jako žluté azobarvivo substituované sulfonamidem a odolné proti difuzi sloučeninu obecného vzorce III



ve kterém značí

R_{13}

alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, skupinu $-SO_2-NH-R_{16}$ nebo skupinu



R_{14}

vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxylovou skupinu, skupinu $-COOR_{16}$, atom halogenu, skupinu $-OR_{16}$ nebo sulfonovou skupinu,

R_{15}

vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxylovou skupinou, skupinu $-COOR_{16}$, skupinu $-COONH_2$ nebo skupinu $-COONHR_{16}$,

R_{16}

alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy substituovanou halogenem, hydroxylovou skupinou nebo kyanovou skupinou,

fenylovou skupinu, naftyllovou skupinu nebo fenylovou skupinu substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halogenem nebo hydroxylovou skupinou,

R_{17} vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, atom halogenu nebo skupinu $-OR_{16}$ a

R_{18} značí vodíkový atom, karboxylovou skupinu, skupinu $-COOR_{16}$, skupinu $-SO_2NHR_{16}$, atom halogenu nebo sulfonovou skupinu.

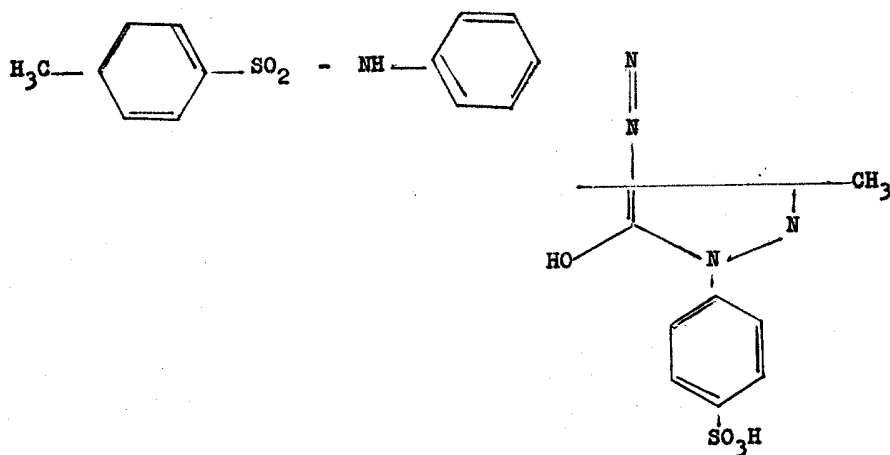
Výhodou vynálezu je to, že se kombinací dvou systémů, které při samotné vsázce nejsou použitelné pro žluté filtrační vrstvy hustoty 0,9 až 1 eliminují rušivé účinky těchto systémů. Tak se získaly jasné vrstvy tloušťky 2 μ m a hustoty 0,9 až 1, které nevykazují po krátkodobém zpracování žádné rušivé zbytkové zabarvení a ostatní požadované vlastnosti, jako je odolnost proti difuzi, fotografická inaktivita při dobrých mechanických vlastnostech fotografického materiálu, který obsahuje tuto žlutou filtrační vrstvu, zůstanou zachovány. Kromě toho se zlepší hospodárnost zpracování tím, že se ušetří materiál. Další výhodou předloženého vynálezu je to, že absorpční schopnost žluté filtrační vrstvy se může řídit přidávkou například dvou různě absorbujících barviv.

V následujícím bude vynález blíže objasněn formou příkladů provedení.

Příklady 1 a 2 představují známý stav techniky a slouží jako příklady srovnávací.

Příklad 1

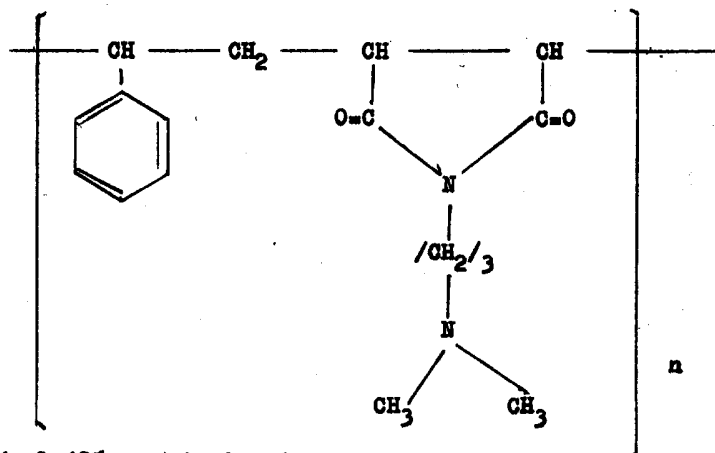
200 ml 7% roztoku želatiny se smísí s 200 ml 5% roztoku filtračního barviva vzor-
ce



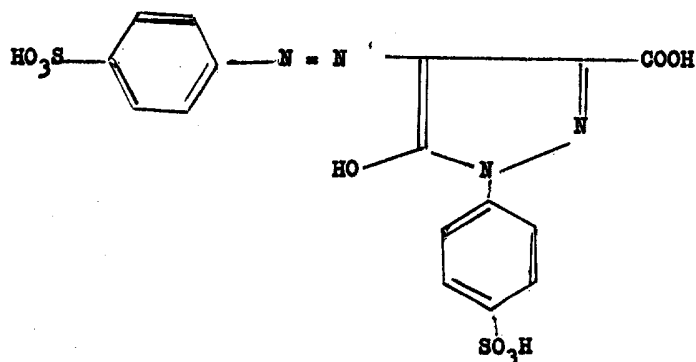
(podle patentu DD č. 107 990) a směs se zředí vodou až do vytvoření jasného roztoku. Po přidávku smáčedla a vytvrzovadla se tento roztok zpracuje na fotografický materiál, který obsahuje červenou a zelenou sensibilisovanou emulsní vrstvu. Potom se provede nalití nesensibilisované emulze. U takto připraveného fotografického materiálu se objevuje po krátkodobém zpracování zbytkové zabarvení hustoty 0,35, které je příliš vysoké.

Příklad 2

200 ml 7% roztoku želatiny se smíchá se 120 ml 5% roztoku mořidla vzorce



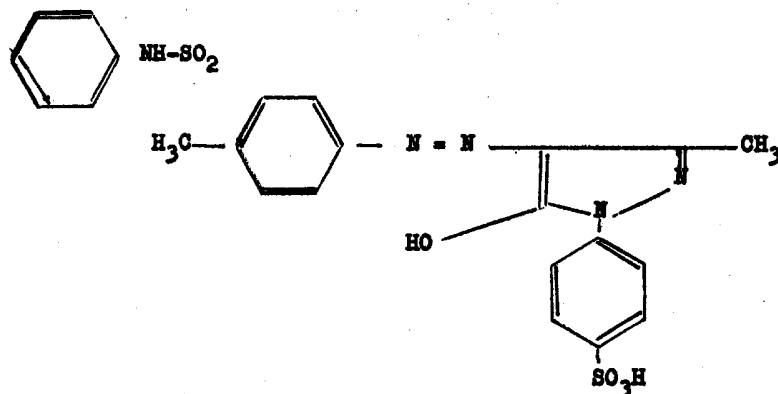
Potom se nanese 31 ml 10% roztoku barviva vzorce



Dále se postupuje stejně jako v příkladě 1. Takto připravený fotografický materiál má na základě vysokého množství mořidla sklon k tvorbě šmouh a ke svažování citlivé vrstvy.

Příklad 3

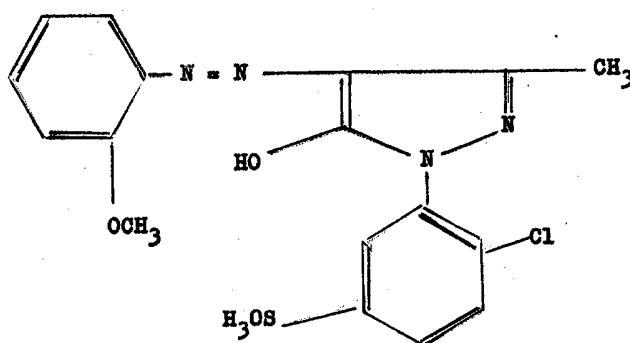
- a) 100 ml 7% roztoku želatiny se smísí s 64 ml 5% roztoku mořidla stejného jako v příkladě 2. Potom se nanese 16 ml 10% roztoku barviva stejného jako v příkladě 2.
- b) 100 ml 7% roztoku želatiny se smísí s 18 ml 5% roztoku barviva vzorce



(podle pat. DD č. 107 990). Tento roztok se za dobrého míchání přidá k roztoku připravenému podle příkladu 3a a dále se zpracuje analogicky jako v příkladu 3a a dále se zpracuje analogicky jako v příkladě 1. Takto připravený materiál odpovídá požadovaným vlastnostem. Nenastávají žádné chyby povlaku a zbytkové zabarvení činí po krátkodobém zpracování pouze 0,14 až 0,15, což umožňuje přidavek tohoto systému do fotografického materiálu.

Příklad 4

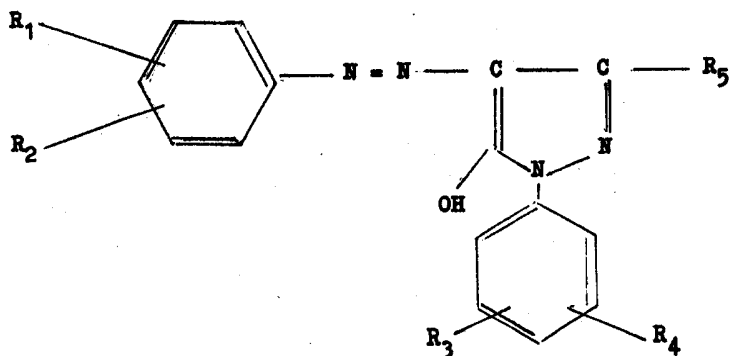
- a) 100 ml 7% roztoku želatiny se smísí s 27 ml 5% roztoku mořidla stejného jako v příkladě 2. Potom se nanese 32 ml 3% roztoku barviva vzorce



- b) 100 ml 7% roztoku želatiny se smísí s 33 ml 5% roztoku barviva stejného jako v příkladě 3b. Dále se pracuje analogicky jako v příkladě 3. Po krátkodobém zpracování materiálu nezůstává ani zbytkové zbarvení, ani nevznikají chyby povlaku. Spotřeba mořidla je podstatně omezena, neboť barvivo uvedeného vzorce může být menším množstvím mořidla pevněji vázáno.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Barevný fotografický halogenstříbrný materiál se žlutou filtrační vrstvou odolnou proti difuzi, vyznačený tím, že žlutá filtrační vrstva obsahuje žluté azobarvivo odolné proti difuzi substituované sulfonamidem a alespoň 50 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost barviva, mořidlem odolně proti difuzi fixovaného žlutého azobarviva, přičemž mořidlem odolně proti difuzi fixované žluté azobarvivo je tvořeno sloučeninou obecného vzorce I



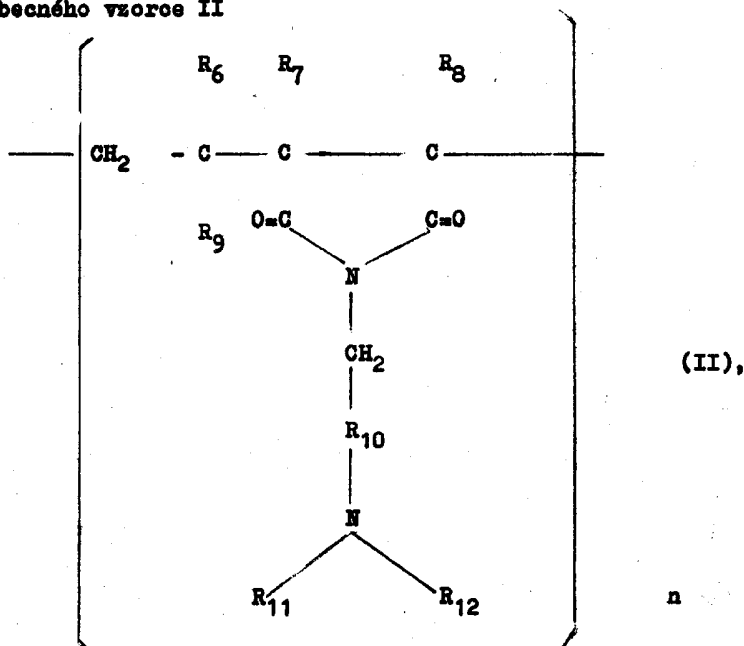
(I),

vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými
atomy, atom halogenu, alkoxylovou skupinu s 1 - 4 uhlí-
kovými atomy nebo hydroxylovou skupinu,

vodíkový atom, karboxylovou skupinu nebo sulfonovou skupinu a

značí vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxylovou skupinu, alkoxykarbonylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karbonylamínovou skupinu nebo skupinu karbamoylalkylovou s 1 až 4 uhlíkovými atomy,

2. Barevný fotografický halogenstříbrný materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že jako moždlo pro fixování žlutého azobarviva je ve žluté filtrační vrstvě obsaženo moždlo obecného vzorce II



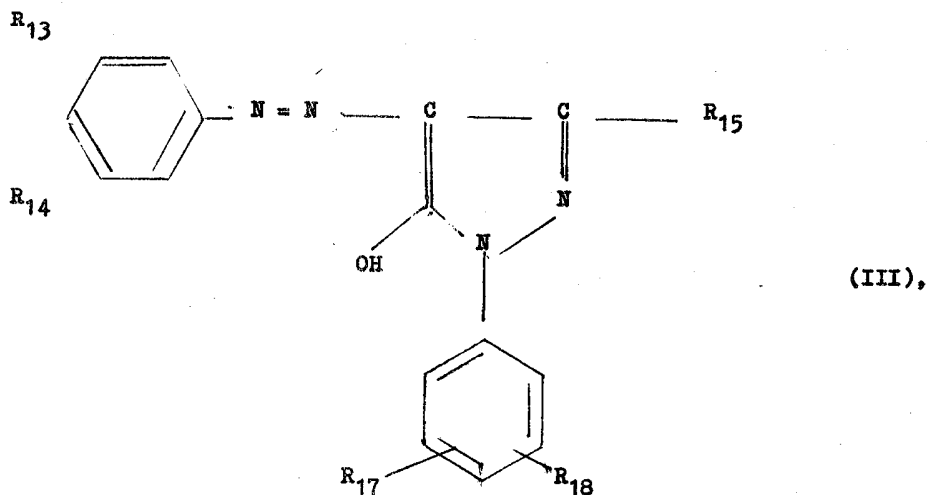
vodíkový atom nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy.

vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, fenylovou skupinu, fenylovou skupinu substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo halogenem, nebo alkoxykarbonylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy.

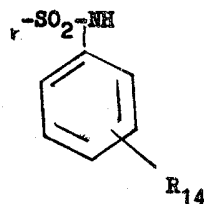
alkylenovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo
hydroxyalkylenovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy a

R_{11} a R_{12} značí alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, piperidinovou nebo morfolinovou skupinu.

3. Barevný fotografický materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že jako žluté azobarvivo substituované sulfonamidem a odolné proti difuzi obsahuje sloučeninu obecného vzorce III



ve kterém značí R_{13} alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, skupinu $-\text{SO}_2-\text{NH}-R_{16}$ nebo skupinu



- R_{14} vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxylovou skupinu, skupinu $-\text{COOR}_{16}$, atom halogenu, skupinu $-\text{OR}_{16}$ nebo sulfonovou skupinu,
- R_{15} vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, karboxylovou skupinu, skupinu $-\text{COOR}_{16}$, skupinu $-\text{COONH}_2$ nebo skupinu $-\text{COONHR}_{16}$,
- R_{16} alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, substituovanou halogenem, hydroxylovou skupinu nebo kyanovou skupinou, fenylovou skupinu, naftyllovou skupinu nebo fenylovou skupinu substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halogenem nebo hydroxylovou skupinou,

202 718

- R₁₇ vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, atom halogenu nebo skupinu -OR₁₆ a
- R₁₈ značí vodíkový atom, karboxylovou skupinu -COOR₁₆, skupinu -SO₂NHR₁₆, atom halogenu nebo sulfonovou skupinu.