DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 249 776 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) G 03 C 7/32
G 03 C 1/34

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP G 03 C / 291 089 8	(22)	09.06.86	(44)	16.09.87

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, 4440 Wolfen 1, DD
(72) Tamm, Johann; Dipl.-Chem.; Kern, Helga, Dipl.-Chem.; Otlewski, Helmut, Dipl.-Chem.; Schlafke, Harald, Dipl.-Chem.; Lorenz, Michael, Dipl.-Chem., DD

(54) Stabilisiertes fotografisches silberhalogenidhaltiges Kopiermaterial mit DIR-Kupplern

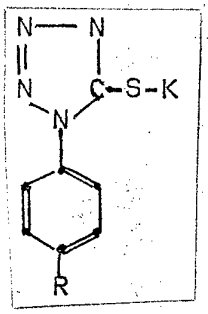
(57) Die Erfindung betrifft ein stabilisiertes farbfotografisches silberhalogenidhaltiges Kopiermaterial, das in mindestens einer Silberhalogenidemulsion und/oder in einer nichtlichtempfindlichen Bindemittelschicht einen Fänger für das Entwickleroxydationsprodukt einen primären aromatischen Aminoentwicklerverbindung, eine Benzthiazoliumverbindung und einen DIR-Kuppler enthält. Das Positivfarbmaterial zeichnet sich durch geringe Schleierneigung und verbesserte Körnung bei der Hochtemperaturverarbeitung aus und ermöglicht eine verbesserte Neutralgrauabstimmung von den niedrigen bis zu den hohen Farbdichten, selbst nach längerer Lagerung.

ISSN 0433-6461

8 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Stabilisiertes farbfotografisches silberhalogenhaltiges Kopiermaterial mit DIR-Kupplern, **gekennzeichnet dadurch,** daß es in mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht und/oder in einer nichtempfindlichen Bindemittelschicht einen Fänger für das Oxidationsprodukt einer primären aromatischen Aminoentwicklerverbindung, eine Benzthiazoliumverbindung und einen DIR-Kuppler enthält.
2. Stabilisiertes farbfotografisches silberhalogenidhaltiges Kopiermaterial nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß es als Fänger für das Entwickleroxydationsprodukt einer primären aromatischen Aminoentwicklerverbindung Alkylhydrochinon in Mengen zwischen 2 und 200 mMol, vorzugsweise 5 und 100 mMol, eine Benzthiazoliumverbindung in Mengen zwischen 0,05 und 5, vorzugsweise 0,1 und 2 mMol sowie den DIR-Kuppler in Mengen zwischen 1,0 und 50 g, vorzugsweise 3 und 20 g pro Mol Silberhalogenid enthält.
3. Stabilisiertes farbfotografisches silberhalogenidhaltiges Kopiermaterial nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß es als Fänger für das Entwickleroxidationsprodukt einer primären aromatischen Aminoentwicklerverbindung 2,5 Bis-(1.1.3.3-tetramethyl[butyl]-hydrochinon, als Benzthiazolium-Verbindung 3-Methylbenzthiazoliumjodid und als DIR-Kuppler Verbindungen der allgemeinen Formel ,



in welcher K eine farbbildende Gruppe die einen diffusionsverhindernden Rest enthält und eine gegebenenfalls substituierte Acylacetanilid-, 1-Aryl-pyrazolon-(5), 1-Naphthol- oder Phenolstruktur aufweist, wobei die Inhibitorabgangsgruppe an kuppelnder Stelle gebunden ist und R Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Hydroxy-, Carboxy- oder Sulfoamidogruppe bedeuten, enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein stabilisiertes farbfotografisches silberhalogenidhaltiges Kopiermaterial, das zur Verbesserung der Lagerungseigenschaften sowie der Detail- und Farbwiedergabe DIR-Kuppler und klarhaltende Substanzen enthält.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

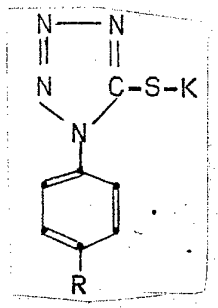
Zur Minimierung des bei der chromogenen Entwicklung bildmäßig belichteter farbfotografischer Materialien auftretenden störenden Farbschleiers ist es aus der DD-PS 213528 bekannt, das Material mit 5-Methyl-7-hydroxy-1,3,4-triazaindolizin (Triazaindolizin) und einer Kombination aus alkylierten Hydrochinonderivaten und Quartärsalzen z. B. des Benzthiazols zu stabilisieren. Diese Methode gestattet es, ohne Beeinträchtigung an Empfindlichkeit den Farbschleier auch bei der Hochtemperaturverarbeitung abzusenken. Andererseits ist auch schon durch die DE-OS 2533176 bekannt geworden, DIR-Kuppler zur Reduzierung des Entwicklungsschleiers bei der Hochtemperaturverarbeitung zu verwenden.
Die beschriebenen Verfahrensweisen senken den Farbschleier bei Einhaltung der erforderlichen Empfindlichkeit noch zu ungenügend und sind für die Verbesserung der Langzeitlagerung sowie der Detail- und Farbwiedergabe nicht befriedigend.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Herstellung von stabilisierten farbfotografischen Silberhalogenid-Materialien für Kopierzwecke, das über einen langen Lagerzeitraum und bei der Hochtemperaturentwicklung geringe Schleierneigung zeigt und neben verbesserten Körnigkeit eine ausgezeichnete Neutralgrauwiedergabe von den niedrigen bis zu den hohen Farbdichten ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeignete Substanzen für ein verbessertes Stabilisierungs- und Klarhaltersystem als Zusatz zu Farbpositivemulsionen zu finden, die eine Verbesserung der fotografischen Eigenschaften des Materials bewirken.
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das stabilisierte farbfotografische silberhalogenidhaltige Kopiermaterial in mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht und/oder in einer nichtlichtempfindlichen Bindemittelschicht einen Fänger für das Oxidationprodukt einer primären aromatischen Aminoentwicklerverbindung, eine Benzthiazoliumverbindung und einen DIR-Kuppler enthält.
Die Fänger für das Entwickleroxidationsprodukt einr primären aromatischen Aminoentwicklerverbindung reagieren zu im wesentlichen ungefärbten Verbindungen. Bevorzugte Kategorien sind die sogenannten Farbloskuppler und Alkylhydrochinone.
Die DIR-Kuppler kuppeln mit dem Farbentwickleroxidationsprodukt unter Abspaltung die fotografische Entwicklung inhibierenden Verbindungen zu gefärbten oder nichtgefärbten Produkten.
Pro Mol Silberhalogenid sind die Fänger für das Oxidationsprodukt einer primären aromatischen Aminoentwicklerverbindung in Mengen zwischen 2 und 300 mmol, vorzugsweise 5 und 100 mmol, die Benzthiazoliumverbindung in Mengen 0,05 und 5, vorzugsweise 0,1 bis 2 mmol und die DIR-Kuppler in Mengen zwischen 0,5 und 20 mmol, vorzugsweise 2 und 10 mmol, enthalten.
Von den Alkylhydrochinonen hat sich 2,5-Bis-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl-hydrochinon in Verbindung mit 3-Methylbenzthiazoliumjodid als Benzthiazoliumverbindung als sehr günstig erwiesen. Die erfindungsgemäß verwendeten DIR-Kuppler lassen sich durch die allgemeine Formel

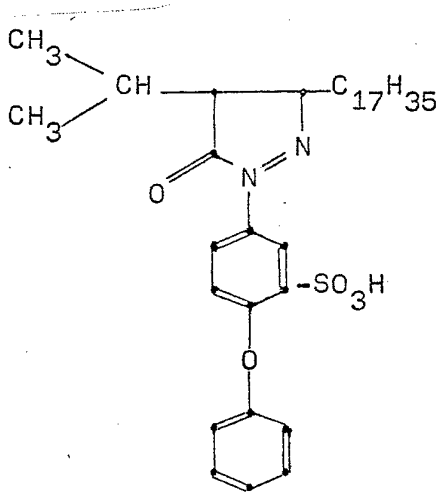


beschreiben, in welcher K für ein farbbildende Gruppe steht, die einen diffusionsverhindernden Rest enthält und eine gegebenenfalls substituierte Acylacetanilid-, 1-Aryl-pyrazolon-(5)-, 1-Naphthol- oder Phenolstruktur aufweist, wobei die Inhibitorabgangsgruppe an kuppelnder Stelle gebunden ist und R für Wasserstoff oder ein gegebenenfalls substituierte Amino-, Methoxy, Carboxy- oder Sulfonamidogruppe steht.
Nachstehend wurden einige Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen im verbesserten Stabilisierungs- und Klarhaltersystem für Farbpositivmaterialien aufgeführt.

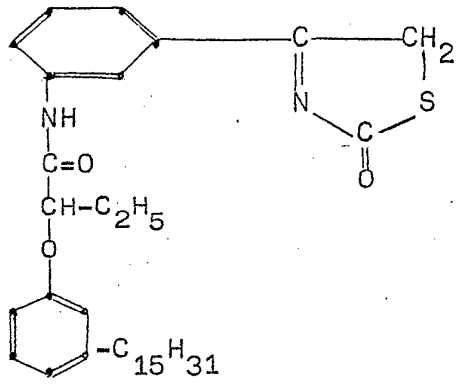
Alkylhydrochinone
H1: 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon
H2: 2,5-Bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-hydrochinon

Farbkuppler

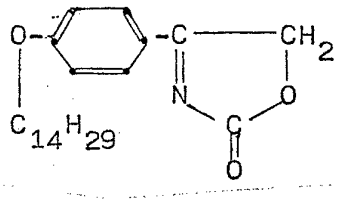
FK 1



FK 2



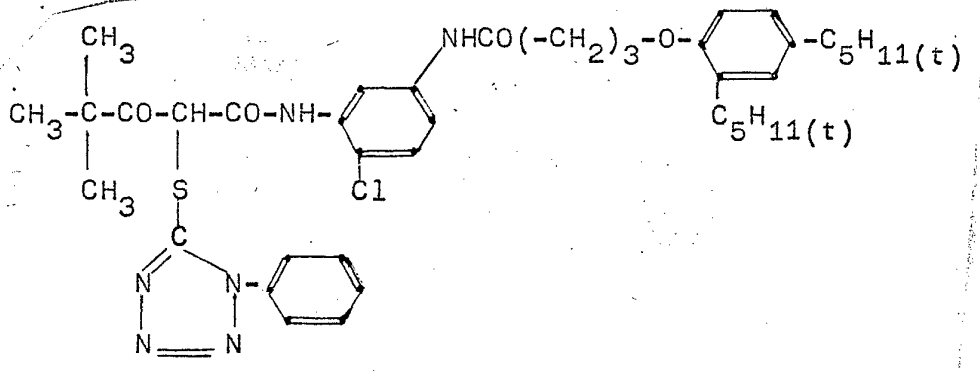
FK 3



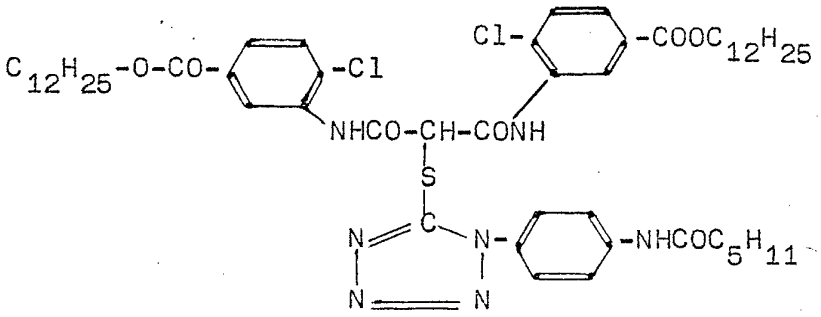
Benthiazoliumverbindungen
BZ1: 3-Methylbenzthiazoliumjodid
BZ2: 2,3-Dimethylbenzthiazoliumperchlorat

DIR-Kuppler

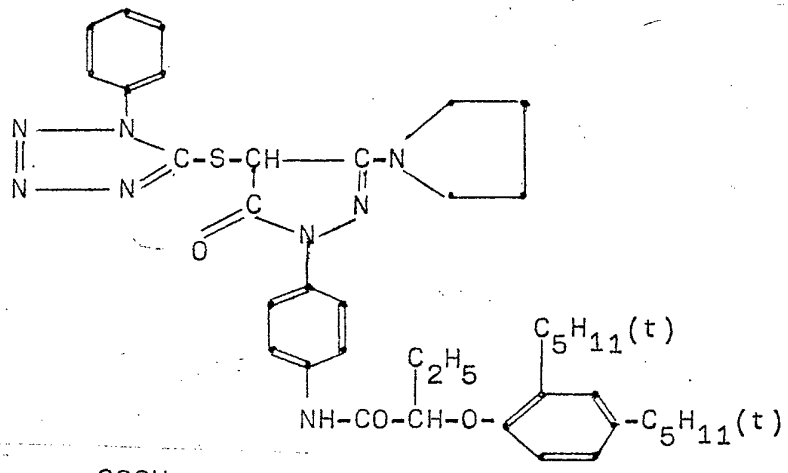
DK1



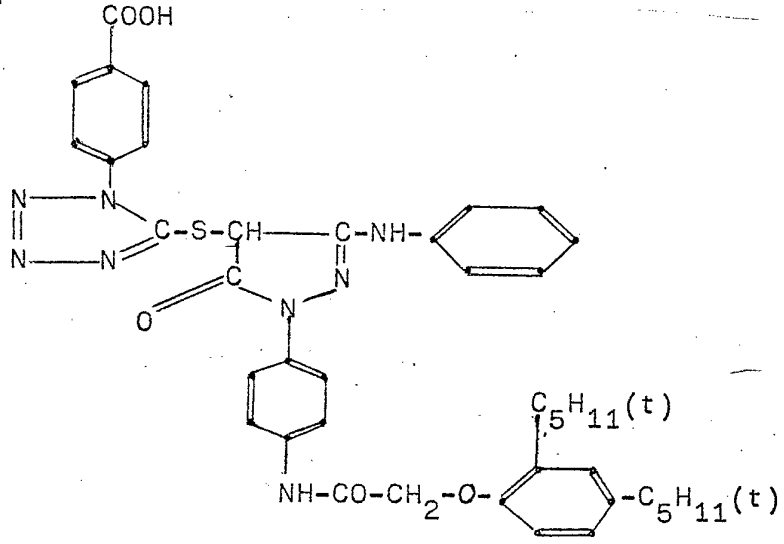
DK2



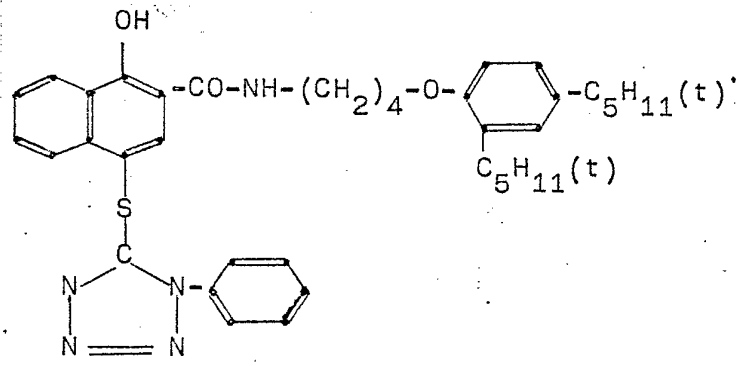
DK3



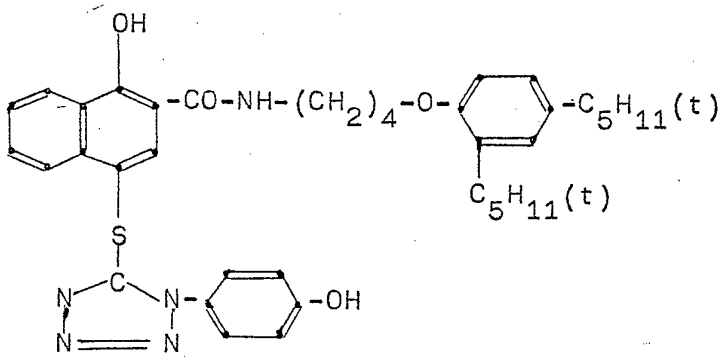
DK4



DK5



DK6

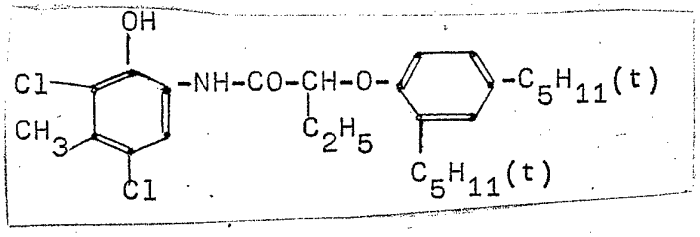


Das erfindungsgemäße stabilisierte farbfotografische silberhalogenidhaltige Kopiermaterial zeichnet sich durch einen niedrigen Schleier und eine verringerte Körnigkeit bei der Hochtemperaturverarbeitung aus und ermöglicht eine verbesserte Neutralgrauabstimmung von den niedrigen bis zu den hohen Farbdichten, selbst nach längeren Lagerung.
Die Erfindung wird nachfolgend an einem Beispiel näher erläutert.

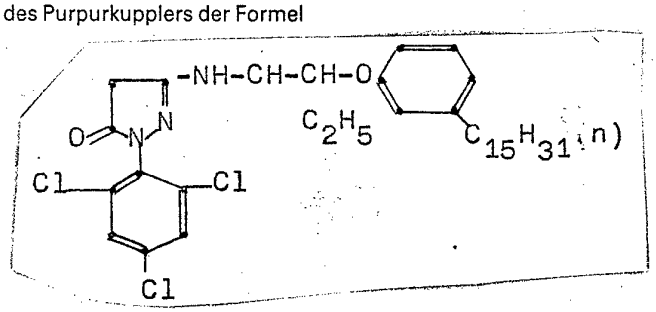
Ausführungsbeispiel

Ein farbenfotografisches Mehrschichtenmaterial A für Kopierzwecke mit vertauschter Schichtfolge zeigt folgenden Aufbau:

1. Als Unterguß zur Registrierung des blauen Lichtes wird eine ammoniakalische Gelatine-Silberbromidjodid-Emulsion, die mit Goldverbindungen chemisch sensibilisiert wurde, auf einen Acetylcelluloseträger vergossen, der rückseitig eine Rußschicht als Lichthofschutzschicht trägt. Die Untergußemulsion enthält als Zusätze ferner pro Mol Silberhalogenid 27 mmol Triazaindolizin, 0,45 mmol Verbindung BZ 1 und 18 mmol Verbindung H 2 (als 3%iges Dispergat in Gelatinelösung); 135 g des Gelbkupplers p-Stearoylaminobenzoyl-acet-o-chloranilid (als 7%ige Dispersion in Gelatinelösung) und weitere übliche Begießzusätzen.
2. Eine Gelatinezwischenschicht (Trockenschichtdicke 0,8 μm)
3. Als Mittelguß wird eine Gelatin-Silberchloridbromid-Emulsion, die mit Goldverbindungen chemisch sensibilisiert wurde, eingesetzt. Ferner enthält die Mittelgußemulsion als Zusätze pro Mol Silberhalogenid 900 mg Triazaindolizin, 60 mg des Rotsensibilisators Rr 1963 (vgl. K. Venkataraman: The Chemistry of Synthetic Dyes, New York 1952, Bd. 2, S. 1180) 230 g des Blaugrünkupplers der Formel



(als ca. 7%ige Dispersion in Gelatinelösung)
0,72 mmol der Verbindung BZ 1 sowie 27 mmol der Verbindung H_2 neben den üblichen Begießzusätzen.
4. Eine Gelatinezwischenschicht (Trockenschichtdicke 0,8 μm).
5. Als Oberguß wird eine Gelatine-Silberchloridbromidemulsion eingesetzt, die mit Goldverbindungen chemisch sensibilisiert wurde. Pro Mol Silberhalogenid werden nacheinander neben den üblichen Begießzusätzen 900 mg Triazaindolizin, 100 mg des Grünsensibilisators 9-Ethyl-3,3'-bis(4-sulfobutyl)5,5'-diphenyl-oxa-trimethin-cyanin-mono-Na-Salz (vgl. DE-PS 929 080), 140 g des Purpurkupplers der Formel



(als 5%ige Dispersion in Gelatinelösung) 0,5 mmol der Verbindung BZ 1 sowie 12 mmol der Verbindung H_2 zugefügt.
6. Einen Gelatineüberzug (Trockenschichtdicke 1,3 μm)

Dieses Farbpositivmaterial A wird als Typ bezeichnet.
Ein zweites Farbpositivmaterial B hat den gleichen Aufbau wie das Typmaterial A. Die Mittelgußemulsion enthält zusätzlich 2,3 mmol DIR-Kuppler DK 5 pro Mol Silberhalogenid.
Ein drittes Farbpositivmaterial C hat den gleichen Aufbau wie das Typmaterial A. Die Mittelgußemulsion enthält zusätzlich 6,7 mmol DIR-Kuppler DK 5 pro Mol Silberhalogenid.
Die erhaltenen Prüflinge A bis C werden in Streifen geschnitten, hinter einem Graukeil Faktor $\sqrt[3]{2}$ mit Licht einer Verteilungstemperatur 3200 K plus Maskenfilter belichtet und nach folgender Vorschrift verarbeitet:

Verarbeitungsschritte	Temperatur (°C)	Zeit (s)
1. Vorbad	27 ± 1	10–20
2. Entfernen der Lichthofschutz-rückschicht und Sprühwässerung	27 ± 1	1–2
3. Farbentwicklung	36,7 ± 0,1	180
4. Stoppbad	27 ± 1	40
5. Wässerung	27 ± 3	40
6. Erstes Fixierbad	27 ± 1	40
7. Wässerung	27 ± 3	40
8. Bleichbad	27 ± 1	60
9. Wässerung	27 ± 3	40
10. Tonspurenentwicklung	Raumtemperatur	10–20

Verarbeitungsschritte	Temperatur (°C)	Zeit (s)
11. Sprühwässerung	27 ± 3	1–2
12. Zweites Fixierbad	27 ± 1	40
13. Wässerung	27 ± 3	60
14. Stabilisierungsbad	27 ± 1	10
Gesamtdauer der Verarbeitung		10 min

Die Bäder haben folgende Zusammensetzung:

Vorbad	
Wasser	800 ml
Borax, 10 H_2O	20 g
(oder 5 H_2O)	(15) g
Na_2SO_4 sicc.	100 g
Soda	1 g
Farbentwickler	
Ethylendiamin-tetraessigsäure-di-Na-Salz	1 g
Natriumsulfit	4,35 g
2-Amino-5-diethylaminotoluol-hydrochlorid	2,95 g
Natriumcarbonat	17,1 g
Kaliumbromid	2,0 g
mit Wasser auf 1 l auffüllen	*p*h = 10,5
Stoppbad	
Schwefelsäure (6-n)	50 ml
mit Wasser auf 1 l auffüllen	*p*H = 1,0
Fixierbad	
Ammoniumthiosulfat	600 g
Natriumsulfit	2,0 g
Natriumhydrogensulfit	10,0 g
mit Wasser auf 1 l auffüllen	*p*H = 5,8
Bleichbad	
Kaliumferricyamid	30,0 g
Kaliumbromid	15,0 g
mit Wasser auf 1 l auffüllen	*p*H = 6,5

Man verfährt weiter, daß die Streifen nach der Verarbeitung hinter Filtern der jeweiligen Komplementärfarbe, getrennt für die Spektralbereiche, ausgemessen werden und die charakteristischen Daten Gradation, Empfindlichkeitszahl, D_{min}, bestimmt werden.

Die Ergebnisse der fotografischen Ausführung sind in der nachstehenden Tabelle 1 dargestellt, dabei sind mit

b die charakteristischen Daten des blauempfindlichen Untergusses
r die charakteristischen Daten des rotempfindlichen Mittelgusses
g die charakteristischen Daten des grünempfindlichen Obergusses

bezeichnet.

Tabelle 1

Material	Schicht	Gradient	Positivempfindlichkeitszahl	D_{min}
A	b	3,3	5,8	0,14
	r	4,5	4,3	0,14
	g	3,9	3,5	0,08
B	b	3,1	5,8	0,14
	r	3,8	4,5	0,10
	g	3,8	2,5	0,10
C	b	3,0	4,8	0,13
	r	3,5	3,9	0,09
	g	3,8	1,4	0,09

Die erfindungsgemäßen Materialien B und C weisen gegenüber dem Vergleichsmaterial A eine verbesserte Angleichung der Teilgradienten der Einzelschichten, insbesondere des rotempfindlichen Mittelgusses, auf und zeigen in dieser erfindungsgemäßen Schicht einen verbesserten Schleierwert. Die geringen Empfindlichkeitsrückgänge (eine ganze Zahl bedeutet 0,3 Blenden) können kopierseitig leicht ausgeglichen werden. Daneben tritt, wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, eine Verbesserung der RMS-Körnung in der erfindungsgemäß veränderten Schicht, dem Mittelguß ein.

Tabelle 2

Material	RMS rot
A	22
B	21
C	18

Die Körnigkeit ist die Inhomogenität der Dichte einer gleichmäßig belichteten, verarbeiteten fotografischen Schicht.
Sie wird als der 1 000fache Wert der Standardabweichung der optischen Dichte D als sogenannte RMS-Körnung angegeben.
Kleinere RMS-Werte charakterisieren feinkörniges Material.