



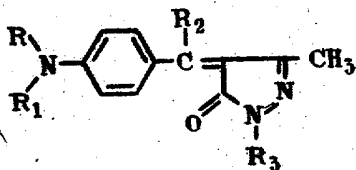
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

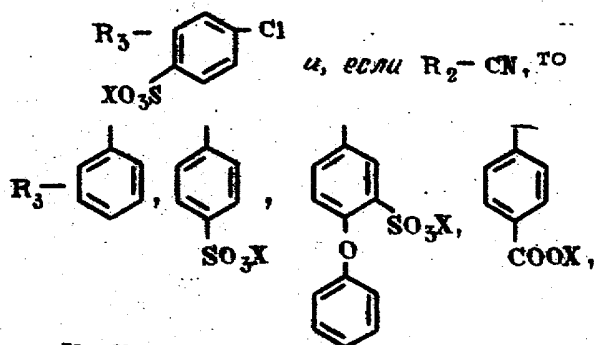
К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(89) 138251 ГДР
(21) 7770694/24-04
(22) 20.07.79
(31) WPG 03 C/207308
(32) 16.08.78
(33) ГДР
(46) 07.07.83. Бюл. №25
(72) Штолле Рейнхард, Мейзел Улрих,
Бах Гюнтер и Йантос Ренате (ГДР)
(71) ФЭБ Филмфабрик Волфен, Фото-
химический Комбинат (ГДР)
(53) 771.5(088.8)

(54) (57) 1. ФОТОГРАФИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ
НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ,
по крайней мере с одним галогенсе-
ребряным желатиновым слоем, который
содержит по крайней мере один бензил-
иденовый краситель, отличающийся
от того, что по крайней мере
в одном эмульсионном или вспомога-
тельном слое содержится по крайней
мере один краситель общей формулы



где
 $R_1, R_2 - \text{CH}_3, \text{ или } \text{C}_2\text{H}_5, \text{ или } \text{C}_2\text{H}_4\text{CN};$
 $R_3 - \text{H, CN};$



X - H, Na, K, NH₄.

2. Фотографический материал по п.1,
отличающийся тем, что
содержится смесь из двух красителей,
соответствующих общей формуле.

3. Фотографический материал по
пп.1 и 2, отличающийся тем,
что содержится смесь из двух
красителей, в которой красители
отличаются заместителем R₂, а за-
местители R₁, R₄ и R₃ равны.

4. Фотографический материал по п.1,
отличающийся тем, что
содержится смесь по крайней мере
из одного красителя общей формулы
и других органических красителей.

5. Фотографический материал по
пп.1-4, отличающийся тем,
что красители содержатся в
слое на обратной стороне фотогра-
фического материала.

Изобретение касается фотографического материала на основе галоген-серебряных эмульсий, который содержит по крайней мере один светочувствительный галогенсеребряный желатиновый слой и по крайней мере один обесцвечиваемый или вымываемый фильтро-краситель.

Известно внесение органических красителей в фотографические материалы с целью предотвращения ореола отражения и/или рассеяния. Такие красители, в дальнейшем обозначенные фильтро-красителями, должны иметь высокую экстинцию, точно соответствующую данной цели применения, и должны быть быстро, безостаточно и необратимо удаляемы. Далее требуется хорошая водорастворимость и хорошая стойкость при хранении, как в качестве водяного раствора, так и в качестве составной части фотографических слоев. Далее необходима фотографическая неактивность, т.е. фильтро-красители не должны влиять на сенситметрические свойства и кинетику проявления фотографического материала.

До сих пор известные светопоглотители выполняют эти требования только частично. Особенно сложно оказывается безостаточное удаление при крайне коротком времени обработки и/или использовании таких обрабатывающих ванн, которые мало влияют на разрушение фильтро-красителей. Это относится особенно к фильтро-красителям, описанным в описании изобретения к патенту Бельгии 431272, в выкладном описании изобретения к акцептованной заявке ФРГ № 1447813, в описании изобретения к патенту США 3316091 и в описании изобретения к патенту ГДР 109455.

В некоторых случаях, при большом количестве обработанного материала, происходит накопление неразрушенного фильтро-красителя в обрабатывающих ваннах, что в последствии приводит к мешающему доокрашиванию готовых фотоматериалов, например, тартразин (Color-Index №19140). То же самое относится к тем красителям, которые только обратимо переводятся в бесцветную форму (например, трифенилметановые красители, описанные в описании изобретения к патенту Франции 1017102 и Color-Index №42685). Материалы, содержащие такие красители, оказываются после обработки бесцветными, но образуют краситель опять при хранении проявленного материала, так что возникает нежелательно видимое окрашивание материала.

Недостаточная растворимость многочисленных красителей приводит также к трудностям при их применении.

В тех случаях, когда необходимо высокое окрашивание, большое количество воды, необходимое для растворения фильтро-красителя, сильно загружает поливной раствор и при производстве пленки удлиняет время сушки. Она приводит, кроме того, к осадениям в желатиновом слое, которые мешают обесцвечиванию. Такие недостатки выступают тогда, когда из-за слишком узкой области поглощения фильтро-красителей необходимо применять смесь из трех или большего числа красителей, чтобы охватить всю фотографически важную область спектра. В таких случаях слишком селективное поглощение следует считать недостатком.

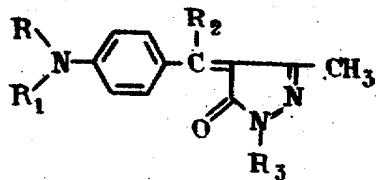
Таковыми веществами являются, например, красители согласно описанию изобретения к патенту США № 3316091, выкладному описанию изобретения к неакцептованной заявке ФРГ 1522427, выкладному описанию изобретения к неакцептованной заявке ФРГ 2262794, выкладному описанию изобретения к неакцептованной заявке ФРГ 1472789, описанию изобретения по патенту США 3560214 и описанию изобретения к экономическому патенту ГДР 109455, которые с названными недостатками, кроме того, обладают низкой водорастворимостью. Из-за слишком узкой спектральной области поглощения их надо применять в относительно больших количествах, чтобы обеспечить достаточное предотвращение ореола. Поэтому легко достигается верхняя граница растворимости.

Недостатком многочисленных красителей является далее трудоемкое получение их из дорогих и труднодоступных исходных веществ, что приводит к высокой стоимости.

Цель изобретения - создать фотографические материалы с высокой резкостью, которые после прохождения фотографической обработки, особенно при быстрой обработке, свободны от мешающего остаточного окрашивания.

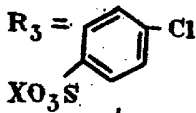
В основе изобретения лежит задача найти для создания в эмульсионных и/или желатиновых слоях с высокой плотностью окрашенного материала легко получаемые, хорошо растворимые и быстро обесцвечиваемые фильтро-красители или смеси красителей, которые с высокой экстинкцией поглощают свет в возможно большей части видимой области спектра.

Задача решается тем, что в материале на основе галогенсеребряных эмульсий содержится по крайней мере в одном эмульсионном или вспомогательном слое по крайней мере один краситель общей формулы

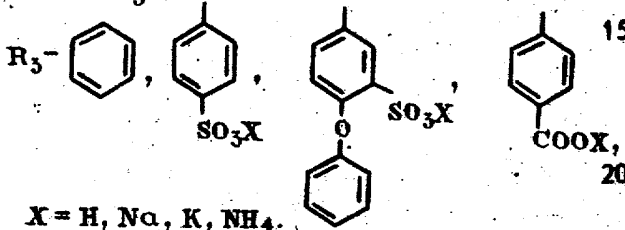


где $R, R_1 - \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$

$R_2 = \text{H}, \text{CN}$



и, если $R_2 = \text{CN}$, то



$X = \text{H}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$.

Преимущество изобретения состоит в применении по крайней мере в одном эмульсионном или вспомогательном слое красителей или смеси красителей общей формулы с широкой областью поглощения и высокой экстинкцией, которые гарантируют эффективное предотвращение ореола.

Особенное преимущество изобретения заключается в том, что по крайней мере в одном эмульсионном или вспомогательном слое содержится смесь красителей, соответственно общей формуле, в которой заместители R_2 различны и заместители R, R_1 и R_3 одинаковы. В случае, если $R_2 = \text{CN}$, красители поглощают во всей зеленой и красной областях спектра, в случае, если $R_2 = \text{H}$, в синей и большей части зеленой областях, смесь красителей с $R_2 = \text{H}$ и $R_2 = \text{CN}$ достигается действующая защита по всему спектру видимого света. Такие смеси имеют особенные преимущества для защитных слоев против ореола отражения. По состоянию техники, чтобы достичь сравнительную защиту, надо применять смесь из 3 или 4 красителей, что влечет за собой значительное повышение расхода красителей и соответствующие трудности при удалении этих красителей. Это основательное преимущество красителей основывается на том, что при замещении $R_2 = \text{CN}$ возникает неожиданно сильный батохромный цветовой сдвиг и поглощение этих до сих пор неизвестных красителей дополняется в таком идеальном виде с поглощением аналогичного красителя с $R_2 = \text{H}$, в результате возникает оптимальное и непрерывное поглощение по всей видимой области спектра.

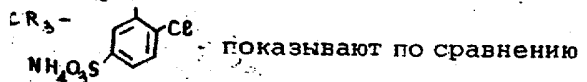
Существенное преимущество изобретения состоит в высокой реакционной

способности этих красителей, которая проявляется в очень быстром обесцвечивании при $\text{pH} = 10$ и в необратимом превращении в бесцветный продукт уже при небольшом содержании сульфата в обрабатываемых ваннах. Этим они явно превосходят другие классы красителей оксонолы и трифенилметановые красители, которые хотя быстро обесцвечиваются, но в кислой области значений pH они превращаются обратно в окрашенную форму.

По сравнению с известными фильтрокрашителями эти красители и их продукты обесцвечивания отличаются высокой скоростью диффузии. Поэтому достигается безостаточное вымывание и исключается любой вид обратного или остаточного окрашивания, даже при сильно дубящих обрабатываемых ваннах с минимальным содержанием сульфита. С этой точки зрения красители, согласно изобретению, особенно превосходят красители по описанию изобретения к патенту США 3316091, которые из-за явно остаточного окрашивания не годятся для материалов со скоростной обработкой.

Красители, согласно изобретению, из-за названных причин особенно подходят для обеспечения таких фотографических материалов, у которых вследствие крайне короткого времени обработки и/или ванн, содержащих мало сульфита, применение других фильтрокрашителей невозможно или возможно лишь в низких концентрациях.

Дальнейшее преимущество красителей, согласно изобретению, состоит в их хорошей водорастворимости, особенно их аммонийных солей. Так как они обладают, кроме того, высокой экстракцией, можно достичь высокой плотности фильтрокрашителей при незначительной нагрузке водой поливного раствора. Кроме того, они предотвращают осаждение кристаллов красителя в слое при высокой концентрации красителя. В особенности красители



с известными бензилиденовыми красителями явно улучшенную растворимость и благоприятное бахромное сдвинутое поглощение.

Особенным преимуществом изобретения является простой способ получения красителей, из общедоступных и дешевых исходных веществ.

Красители, где $R_2 = \text{H}$, получают конденсацией соответствующих и -ди-

алкиламинобензальдегидов с соответствующими пиразолонами в спиртовом или водном растворах в присутствии ацетата аммония в качестве конденсационного средства.

Получение красителей с $R_2 = CN$ описано в описании изобретения к патенту ГДР 131178. Для получения смеси из двух красителей, согласно общей формуле, которые различаются только в заместителе $R_2 = H$ или CN исходным веществом служит краситель с $R_2 = H$ для красителя с $R_2 = CN$. Поглощение обоих красителей взаимно дополняются оптимальным образом и охватывают всю фотографически важную область от 400 до 700 нм.

Конечно, независимо от этого, возможно применение смеси по крайней мере из одного красителя, с другими органическими фильтрокрашителями.

На основе широкой области поглощения названные красители особенно подходят для применения в специальных вспомогательных слоях для предотвращения ореола, особенно для применения в желатиновых слоях, находящихся на обратной стороне пленки, в так называемых NC-слоях.

Свойства красителей или смесей, а также их содержащих фотографических материалов, описываются в следующих примерах по сравнению с известными фильтрокрашителями.

Пример 1. Сравнивают красители, соответствующие состоянию техники (табл. 1 №1-8), и согласно изобретению (табл. 1, №9-12), а также смесь двух красителей, относительно спектрального поглощения, диффузионного поведения и обесцвечиваемости в фотографических ваннах. С этой целью добавляют водные растворы красителей 1-12 к 10%-ному раствору обычной желатины в таком количестве, что после полива на бесцветный носитель из ацетата целлюлозы и сушки получились слои фильтров, которые в своем соответствующем максимуму поглощения показывают оптимальную плотность, равную 1,0. Толщины слоев составляют 6 мм, значение pH желатинового раствора равно $5,2 \pm 0,2$. В качестве дубящего вещества добавляют на каждые 1000 мл 10%-ного раствора желатины 6 мл 5%-го водного раствора натриевой соли 1,3-дихлор-5-гидроксисим-триазина и 0,75 мл 5%-го раствора триацетата хрома.

Указанные слои исследуются следующим образом.

А. Определяют максимумы поглощения, а также оптимальных плотностей при 450, 500, 530, 560 и 650 нм.

Данные приведены в табл. 2.

В. Определение диффузионного поведения путем 10-минутного контакти-

рования с недубленным желатиновым слоем, набухшем в дистиллированной воде (толщина слоя 50 мм), в качестве приемного слоя и определение диффундирующей при таких условиях доли в процентах от исходной плотности, как относительная мера скорости диффузии (табл. 2).

В. Определение скорости обесцвечивания в 1%-ном растворе $NaOH$, 1%-ном растворе Na_2SO_3 , а также в дубящем фиксаже ОРВО 308 и проявителях ОРВО 40 и А 82 (ср. "ОРВО - рецепты", изд. 1978).

Данные составлены в табл. 3.

Г. Определение остаточного окрашивания искусственно старевших проб при $50^\circ C$ и 30%-ной относительной влажности, 5 сут после проявления в проявочной машине типа "Паконолит" со следующим временем и составами ванн: 60 с проявление, ОРВО А 82, $27^\circ C$; 30 с дубящий фиксаж/МФ 329 /МН/, $20^\circ C$; 30 с промывка, $20^\circ C$ (состав ванн, ср. "ОРВО-рецепты" изд. 1978).

Было оценено остаточное окрашивание в процентах от исходной плотности после прохождения названной обработки (табл. 4а) и после дополнительной промывки водой со значением $pH = 4,0$ (табл. 4б).

Из вышесказанного можно сделать следующее резюме.

При одинаковых остальных свойствах красители превосходят красители, соответствующие состоянию техники, по следующим пунктам.

Вследствие высокой экстинкции необходимое количество красителя для достижения сравнимой плотности мало. В этом красителе, согласно изобретению, намного превосходят красители 1 и 7. Сравнительно широкое поглощение обеспечивает хорошее предотвращение ореола по всей области спектра. По этому пункту красители, согласно изобретению, явно превосходят все красители, соответствующие состоянию техники (кроме 5). Уже смесью двух красителей можно создать высокую плотность по всей области спектра. По скорости диффузии красители, согласно изобретению, превосходят все другие красители (кроме 6).

По скорости обесцвечивания едким натрием, сульфитом и различными фотографическими ваннами краситель 9, согласно изобретению превосходит все другие красители, с красителями согласно изобретению, сравнимы лишь красители 2 и 1. После скоростной обработки (60 с) только красители, согласно изобретению, и краситель 7 практически не показывают никакого остаточного окрашивания и никакого обратного окрашивания при кислых значениях pH.

Красители, согласно изобретению, достигают отличных свойств красителей, соответствующих состоянию техники, только по отдельным пунктам, в то время как красители, в сумме свойств явно их превосходят.

Пример 2. Для проверки фотографической активности добавляют сравнимые по оптической плотности количества красителей 9 и 11 к Ag^+Br^- и Ag^+Cl^- эмульсиям, сенсibilизированным по-разному. Для этой цели добавляются 5 мг красителя 9 или 10 мг красителя 11 к эмульсиям, приведенным в табл. 6. После добавления подходящего смачивателя и 2 мл 5%-ного водного раствора натриевой соли 1,3-дихлор-5-гидрокси-сим-триамина в качестве дубителя эмульсия поли-

вается на носитель из триацетата целлюлозы, сушится, засвечивается за ступенчатым оптическим клином и 5 мин проявляется в проявителе ОРВО 40 по инструкции ОРВО 1100 (ср. "ОРВО - рецепты" "Вольфен, 1978).

Относительная чувствительность в разных эмульсиях при примере 2 показана в табл. 5. Краситель 9 не показывает никакой фотографической активности, а краситель 11 вызывает только в одном случае небольшие потери чувствительности, которые для большинства практических применений не имеют значения.

Признано изобретением по результатам экспертизы, осуществленной Ведомством по изобретательству Германской Демократической Республики.

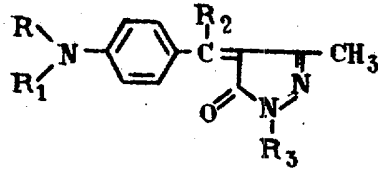
Т а б л и ц а 1

Краситель	Название
1	Кислотный фуксин, Color-Index №42685
2	Трифенилметановый краситель формулы
3	согласно описанию изобретения к патенту Франции № 1017102 бис-1-/4'-Сульфобензил/-3-метилпиразолон-/5/-триметиноксонол согласно описанию изобретения к патенту Бельгии 431272, пример 3
4	бис-1-/4'-Сульфобензил/-3-метилпиразолон-/5/-пентаметиноксонол согласно описанию изобретения Бельгии 431272, пример 4
5	бис-/Тиобарбитуровая кислота/-пентаметиноксонол дисперсия серебряной соли в желатине согласно выложенному описанию изобретения к акцептованной заявке ФРГ № 1447813
6	Тартразин, Color-Index №19140
7	
8	согласно описанию изобретения к патенту США № 2072908

Продолжение табл. 1

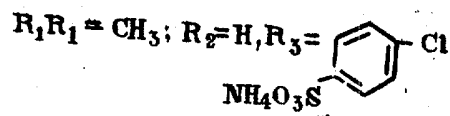
Краситель	Название
-----------	----------

согласно описанию изобретения к патенту США 3316091
 Красители, согласно изобретению общей формулы:

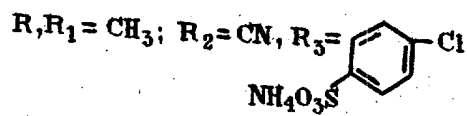


9

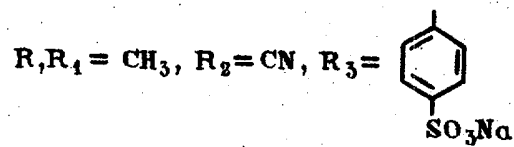
в которых



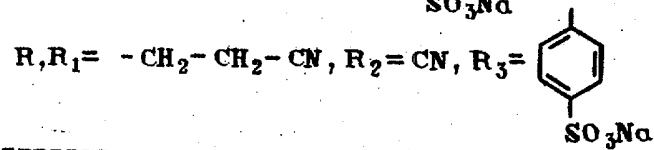
10



11



12



Т а б л и ц а 2

Краситель	Количество красителя, мг/м ²	Максимум поглощения, нм	Плотность в максимуме	Плотность при длине волны, нм						Диффузия, %
				450	500	530	560	650	8	
1	580	560	1,0	0,10	0,47	0,65	1,0	0,0	0,0	30
2	280	645	1,0	0,20	0,01	0,03	0,10	0,98	0,98	40
3	210	535	1,0	0,15	0,83	1,0	0,60	0,01	0,01	30
4	310	640	1,0	0,14	0,16	0,28	0,50	0,98	0,98	20
5	300	535-55	1,0	0,35	0,85	0,95	0,95	0,50	0,50	0
6	320	440	1,0	0,95	0,23	0,02	0,00	0,00	0,00	90
7	775	450	1,0	1,0	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	40
8	275	450	1,0	1,0	0,49	0,12	0,00	0,00	0,00	0
9	170	490	1,0	0,60	0,99	0,36	0,07	0,00	0,00	70
10	270	610	1,0	0,17	0,35	0,65	0,91	0,81	0,81	65
11	275	590	1,0	0,15	0,50	0,80	0,96	0,60	0,60	70
12	290	535	1,0	0,40	0,89	1,0	0,88	0,28	0,28	65
9+10	125+270	500, 610	1,08/1,0	0,62	1,08	0,92	0,97	0,81	0,81	65

Таблица 3

Краситель	Скорость обезщивания в			
	NaOH(1%)	Na ₂ S(1%)	ОРВО 308	ОРВО 40
1	< 10 с	10 с	20 с	< 10 с
2	< 10 с	< 10 с	40 с	< 10 с
3	> 5 мин	3 мин	> 5 мин	90 с
5	> 5 мин	1 мин	3 мин	> 5 мин
5	> 5 мин	> 5 мин	не обезщивается	> 5 мин
6	30 с X	> 1 мин X	> 3 мин X	30 с X
7	40 с X	> 3 мин X	> 3 мин X	20 с
8	> 5 мин	10 с	> 1 мин	> 1 мин
9	< 5 с	< 10 с	20 с	< 5 с
10	< 10 с	10 с	30 с	< 10 с
11	20 с	10 с	30 с	< 10 с
12	20 с	10 с	30 с	< 10 с
9+10	< 10 с	10 с	30 с	< 10 с

X Не обезщивается, данные относятся к безостановочному вымыванию.

Т а б л и ц а 4

Краситель	Остаточное окрашивание % от исходной плотности			
	а) после обработки, описанной в примере 1, г	б) в конце обработки значение pH 4,0	За красным фильтром	За зеленым (синим) фильтром
1	0	<2	0	5
2	6	0	10	0
3	0	25	0	25
4	8	12	5	10
5	100	35	100	35
6	0	10 (син.)	0	10 (син.)
7	0	2 (син.)	0	<2 (син.)
8	0	20 (син.)	0	20 (син.)
9	0	0	0	0
10	<2	<2	1	1
11	<2	<2	1	1
12	<2	<2	1	<2
9+10	1	1	1	1

Т а б л и ц а 5

Эмульсия	Спектральная сенсibilизация, %	
	Несенсибилизировано	
	синий фильтр	красный фильтр
<i>AgBr (J)</i>		
без фильтрокрашителя	Тип=100	Тип=100
с красителем 9	100	100
с красителем 11	100	100
<i>AgCl (Br)</i>		
без фильтрокрашителя	Тип=100	Тип=100
с красителем 9	100	100
с красителем 11	100	100

Продолжение табл. 5

Эмульсия	Спектральная сенсibilизация, %	
	Ортопанхроматический	
	синий фильтр	красный фильтр
<i>AgBr (J)</i>		
без фильтрокрашителя		
с красителем 9	Тип=100	Тип=100
с красителем 11	100	100
<i>AgCl (Br)</i>		
без фильтрокрашителя	Тип=100	Тип=100
с красителем 9	100	100
с красителем 11	100	100

Составитель Е. Головлева

Редактор В. Пилипенко Техред А. Бабинец Корректор А. Повх

Заказ 4736/51

Тираж 473

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4