

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 121307

Int. Cl. G 03 c 7/30 Kl. 57b-7/30

Patentsøknad nr. 166.650 Inngitt 31.I 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 8.II 1971

Prioritet begjært fra: 1.II 1966 USA,
nr. 523939

Eastman Kodak Company,
343 State Street, Rochester, N.Y., USA.

Oppfinner: Courtenay David Anselm, Kodak Park,
Rochester, N.Y., USA.

Fullmektig: Mag. scient. Per Aubert.

Fotografisk fargefremkallingssammensetning.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fotografisk fargefremkallingssammensetning.

Man kjenner fotografiske materialer for fargefremkalling omfattende rødt-, grønt- og blått-følsomme sølvhalogenidemulsjoner i lag som fargefremkalles for dannelsen av cyanblå, magentaröd og gule fargebilder, respektivt. I de materialer som ikke inneholder noen koblingsforbindelser, og som vanligvis er negativt materiale, fargefremkalles de tre emulsjonslag hver for seg med fargefremkallingsoppløsninger inneholdende en kobler. I de materialer som inneholder de nødvendige fargekoblere, fremkalles de tre emulsjonslag samtidig.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en fotografisk fargefremkallingssammensetning for bruk for dannelsen av et

magentarödt bilde på et emulsjonslag av sølvhalogenid, omfattende en fargefremkaller av et primært aromatisk amin og eventuelt en magenta-fargekobler, idet kobleren enten og fortrinnsvis er i fremkalleren eller befinner seg i emulsjonslaget, kjennetegnet ved at sammensetningen dessuten inneholder fra 0.1 til 2.0 g/l av en forbindelse med formelen $RNHOH$ (I) hvor R er hydrogen eller en alkylgruppe med 1 - 8 karbonatomer, fortrinnsvis 1 - 3 karbonatomer, eller et vannoppløselig syresalt derav, og fra 0.5 til 5.0 g/l av en forbindelse med formelen R_1R_2NOH (II) hvor hver av gruppene R_1 og R_2 er en alkylgruppe med 1-8 karbonatomer, fortrinnsvis 1 - 3 karbonatomer, eller et vannoppløselig syresalt derav.

Sammensetningen er spesielt egnet for fremkalling av fotografisk materiale som må behandles med en fremkalleroppløsning inneholdende en magentafargekobler.

Forbindelsen med formel II er tilsatt magentafargefremkallingsoppløsningen i henhold til oppfinnelsen som et "utbalanserende fremkallingsmiddel" for å øke fargingen i områdene med minimum tetthet og forbedre formen for magentabildets sensitometerkurve. Vanligvis tjener et slikt utbalanserende fremkallingsmiddel to hensikter: for det første virker det som et antioksydasjonsmiddel og kan regenerere fargefremkaller ved å redusere oksydasjonsprodukter av dette, for det andre tjener det som en hjelpefremkaller for sølvhalogenidet. Imidlertid har forbindelsen med formel II en tendens til å ødelegge magentakobleren, og det er for å motvirke denne tendens og også for å forbedre fargefremkallerens stabilitet at forbindelsen med formel I er innført i oppløsningen. I tillegg til å beskytte magentakobleren og fargefremkalleren, gir den samtidige bruk av forbindelser med formel I og II også andre fordeler: Magentabildets jevnhet forbedres, magentafremkalleroppløsningen (og dermed fremkallerapparatene og det fremkalte fotografiske materialet) holder seg renere, og magentakobleren lar seg gjenvinne fra fremkallingsoppløsningen i en mye renere form og høyere utbytte.

Eksempler på forbindelser med formel I er:

hydroksylamin

etylhydroksylamin

metylhydroksylamin

propylhydroksylamin

butylhydroksylamin

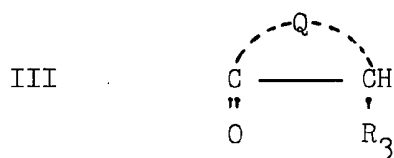
heksylhydroksylamin

Hvis man benytter et vannoppløselig syresalt av forbindelsen med formel I, må den syre som benyttes til saltdannelsen naturligvis være en syre som ikke har noe ødeleggende virkning på fremkallerprosessen eller på fremkallingsmaterialet. Egnede syresalter er:

sulfater
oksalater
klorider
fosfater
karbonater
acetater

Eksempler på forbindelser med formel II er: N,N-dietylhydroksylamin, N-etyl-N-metylhydroksylamin, N-etyl-N-propylhydroksylamin, N,N-dimetylhydroksylamin, N,N-dipropylhydroksylamin, N,N-dibutylhydroksylamin og N,N-dipentylhydroksylamin. Hvis man benytter et vannoppløselig syresalt av en forbindelse med formel II, bør syren også i dette tilfelle ikke ha noen nedbrytende virkninger, egnede salter er f.eks. de samme som nevnt ovenfor.

Det kan benyttes et hvilket som helst av de kjente 2-pyrazolin-5-on-magenta-koblere. Disse magentakoblere kan inneholde alle de substituenten som vanligvis benyttes i 1, 3 og 4-stillingen, idet enhver substituent i 4-stilling naturligvis må være reaktiv slik at man får reaksjon mellom kobleren og den oksyderte fargefremkaller for dannelsen av fargebildet. Magentakoblerne er representert av følgende formel:



hvor Q betegner de ikke-metalliske atomer som trengs til å slutte den heterocykliske ring i de 2-pyrazolin-5-on-forbindelser som benyttes til fargefotografering og R_3 betegner enhver substituent som vil omsettes når kobleren føres i kontakt med en vandig oppløsning som omfatter en fargefremkaller inneholdende oksydert primært aromatisk amin, som resulterer i dannelsen av et magentarødt fargestoff. R_3 kan være hydrogen eller et kloratom eller en tiocyanat-, acyloksy-, tioeter- eller alkoksygruppe, eksempelvis.

Eksempler på magentafargende 2-pyrazolin-5-on-koblere som benyttes i foreliggende oppfinnelse er følgende:

1-para-sekundært amylfenyl-3-n-2-pyrazolin-5-on
1-para-laurylfenyl-3-metyl-2-pyrazolin-5-on

1- β -naftyl-3-amyl-2-pyrazolin-5-on
1-para-nitrofenyl-3-n-amyl-2-pyrazolin-5-on
1-para-fenoksyfenyl-3-n-amyl-2-pyrazolin-5-on
1-fenyl-3-n-amyl-2-pyrazolin-5-on
1,4-fenylene bis-3-(1-fenyl-2-pyrazolin-5-on)
1-fenyl-3-acetylamino-2-pyrazolin-5-on
1-fenyl-3-propionylamino-2-pyrazolin-5-on
1-fenyl-3-n-velerylamo-2-pyrazolin-5-on
1-fenyl-3-kloracetylamino-2-pyrazolin-5-on
1-fenyl-3-dikloracetylamino-2-pyrazolin-5-on
1-fenyl-3-benzoylamino-2-pyrazolin-5-on
1-fenyl-3-(meta-aminobenzoyl)amino-2-pyrazolin-5-on
1-fenyl-3-(para-sekundært amylbenzoylamino)-2-pyrazolin-5-on
1-fenyl-3-diamylbenzoylamino-2-pyrazolin-5-on
1-(2,4,6-triklorfenyl)-3-(4-nitroanilin)-2-pyrazolin-5-on
1-fenyl-3- β -naftoylamino-2-pyrazolin-5-on
1-fenyl-3-fenylkarbamylamino-2-pyrazolin-5-on
1-fenyl-3-palmitylamino-2-pyrazolin-5-on
1-fenyl-3-benzensulfonylamino-2-pyrazolin-5-on
1-(para-fenoksyfenyl)-3-(para-tertiært amyloksybenzoyl)amino-2-pyrazolin-5-on
3-(2,4-dikloranilin)-1-(2,4,6-triklorfenyl)-2-pyrazolin-5-on
1-(2',4',6'-tribromfenyl)-3-benzamido-2-pyrazolin-5-on
1-(2',4',6'-triklorfenyl)-3-benzamido-2-pyrazolin-5-on
1-(2',4',6'-triklorfenyl)-3-fenylacetamid-2-pyrazolin-5-on
3-(4-cyananilin)-1-(2,4,6-triklorfenyl)-2-pyrazolin-5-on
1-(2',4',6'-tribromfenyl)-3-fenylacetamid-2-pyrazolin-5-on
1-(2',4'-diklorfenyl)-3- $\angle$ 3''-(2''',4'''-di-tertiært amylfenoksyacetamid)benzamid-2-pyrazolin-5-on
1-(2',4',6'-triklorfenyl)-3- $\angle$ 3''-(2''',4'''-di-tertiært amylfenoksyacetamid)benzamid-2-pyrazolin-5-on
1-(2',4',6'-tribromfenyl)-3- $\angle$ 3''-(2''',4'''-di-tertiært amylfenoksyacetamid)benzamid-2-pyrazolin-5-on
1-(2',4',6'-triklorfenyl)-3- $\angle$ β -(2''',4'''-di-tertiært amylfenoksy)propionamid-2-pyrazolin-5-on
1-(2',4',6'-tribromfenyl)-3- $\angle$ β -(2''',4'''-di-tertiært amylfenoksy)propionamid-2-pyrazolin-5-on
1-(2',5'-diklor)-3- $\angle$ 3''-(4'''-tertiært amyloksy)benzamid-2-pyrazolin-5-on
1-(2',4',6'-tribromfenyl)-3- $\angle$ 3''-(4'''-tertiært amyloksy)benzamid-2-pyrazolin-5-on
1-(2',5'-diklorfenyl)-3- $\angle$ 3''-(2''',4'''-di-tertiært amyloksyacetamid)benzamid-2-pyrazolin-5-on

Fargefremkalleren kan bestå av en av de velkjente primære aromatiske amin-fargefremkallere som f.eks. para-fenylene-diaminer, omfattende alkylfenylene-diaminer og alkyltoluen-diaminer. Disse fremkallere benyttes vanligvis i saltform, f.eks. som hydrokloridet eller som sulfat, siden saltene er mer stabile enn de frie aminer. Man kan også benytte para-aminofenoler og substitusjonsprodukter av disse hvor aminogruppen er usubstituert. Eksempler på fargefremkallere er:

2-amin-5-dietylaminotoluenhydroklorid
N-etyl- β -metansulfonamidoetyl-4-aminoanilinsulfat
4-amino-N,N-dietyl-3-metylanilinhydroklorid
4-amin-N-etyl-N-(β -metansulfonamidoetyl)
m-toluen sesquisulfatmonohydrat
3-metyl-para-aminodietylani-linsulfat
4-amin-N-etyl-N-(β -hydroksyetyl)anilinsulfat
N,N-dimetyl-para-fenylendiaminhydroklorid.

Forbindelser med formel I kan benyttes i forskjellige konsentrasjoner avhengig av konsentrasjoner for forbindelsen med formel II, av fargefremkalleren osv. Det benyttes mellom 0.10 og 2 g/l av forbindelsen med formel I, fortrinnsvis en konsentrasjon på mellom 0.4 og 0.6 g/l.

Forbindelsen med formel II tilsettes i en konsentrasjon på mellom 0.5 og 5 g/l, fortrinnsvis på mellom 2.5 og 3.1 g/l. Magentakobleren og fargefremkalleren kan brukes i forskjellige konsentrasjoner, imidlertid benyttes magentakobleren vanligvis i en konsentrasjon på mellom 0.5 og 2.5 g/l og fargefremkalleren i en konsentrasjon på mellom 0.8 og 5 g/l. Den beste konsentrasjon for komponentene i en magentafremkallingsoppløsning i henhold til oppfinnelsen kan bestemmes ved å fremkalle forsøksstrimler av sølvhalogenidemulsjon i en serie fremkallere inneholdende forskjellige konsentrasjoner av kobler, av forbindelsen med formel I og av forbindelsen med formel II. Slike prøver er velkjente på området. Man kan benytte de vanlige tilsetningsmidler i fargefremkalleren, som f.eks. sterke alkalier (f.eks. natriumkarbonat og natriumhydroksyd), stabilisatorer (f.eks. kaliumbromid og kaliumjodid), stoffer som forbedrer jevn fremkalling, konserveringsmidler og antioksydasjonsmidler som f.eks. alkalimetallsulfitter.

Fremkallingssammensetningen i henhold til oppfinnelsen kan brukes i forbindelse med en rekke kombinasjoner av fremkallingsbetingelser som f.eks. temperatur og tid, idet de optimale betingelser bestemmes på kjent måte.

Ved kontinuerlig fremkalling av fotografiske materialer er det vanlig å holde konsentrasjonene av de forskjellige komponenter i fremkallerne og andre oppløsninger ved å etterfylle disse med dertil egnede oppløsninger med en bestemt hastighet.

I den nedenstående tabell har man sammenlignet konsentrasjonene for forskjellige bestanddeler i en etterfyllingsoppløsning for to magenta-fremkallingsoppløsninger som er forskjellige ved at den ene inneholder hydroksylamin, og således er i henhold til oppfinnelsen, og den andre ikke inneholder noe hydroksylamin. Som det fremgår av tabellen, krever fremkalleren ifølge oppfinnelsen lavere konsentrasjoner av de oppførte etterfyllingsbestanddeler.

	<u>Konsentrasjon i</u> <u>etterfylleren</u>		<u>Kjemikalie-</u> <u>besparelse</u>
	<u>g/liter</u>	<u>g/liter</u>	
Hydroksylamin	0	0.86	---
N,N-dietylhydroksylamin	4.5	4.1	ca. 10%
3-(2,4-dikloranilin)-1-(2,4,6-triklorfenyl)-2-pyrazolin-5-on	4.6	2.9	ca. 37%
4-amin-3- β -sulfonamidoetyl-N,N-dietylanilin	3.1	2.6	ca. 16%

Oppløsningene ifølge oppfinnelsen er egnet for fremstilling av magentadannende fargefremkalleroppløsninger som skal brukes for negativ fremkalling av eksponerte flerlags fargefotografimaterialer.

En typisk omvendings(negativ)-prosess finner man ved den negative sort/hvitt-fremkalling (vanligvis utført med en fremkaller inneholdende hydroquinon og para-metylaminfenylsulfat i sort/hvitt-fremkalling), vasking, selektiv re-eksponering av det rødt-følsomme lag, cyanblå-fremkalling med en vandig alkalisk oppløsning inneholdende et primært aromatisk amin som fargefremkaller og en cyankobler, vasking, selektiv re-eksponering av det blått-følsomme lag, gul-fremkalling i en vandig alkalisk oppløsning inneholdende et fargefremkallingsmiddel med et primært aromatisk amin og en gul-fargekobler, vasking, eksponering med hvitt lys, magenta-rødt-fremkalling med en vandig alkalisk oppløsning inneholdende et amin-fremkallingsmiddel på aromatisk amin-basis og en magentakobler, vasking, bleking i et vanlig ferricyanid-blekingsbad, fiksering i et vanlig alkalimetalltiosulfatbad, vasking og tørking. Prosessen kan omfatte et for-herdingstrinn, bestående av et bad inneholdende formalin-bisulfitt, fulgt av vask i vann, hvor disse trinn går forut for sort/hvitt-fremkalling. Prosessen kan istedenfor eksponering med hvitt lys omfatte behandling av materialet

i et bad inneholdende et kjemisk sløringsmiddel, som f.eks. et alkali-metallborhydrid, og en ekstra fremkaller.

Oppfinnelsen illustreres ved følgende eksempler:

Eksempel 1

Fargefilm bestående av et bærelag som over hverandre var belagt med et rød-følsomt sølvhalogenid-emulsjonslag, et grønn-følsomt sølvhalogenid-emulsjonslag, et blekbart gul-filterlag og et blå-følsomt sølvhalogenid-emulsjonslag ble eksponert og deretter for-herdet i en for-herder av formaldehydbisulfitt, vasket, negativt fremkalt i en vanlig hydroquinon-para-metylaminfenolsulfatoppløsning og vasket. Derpå ble filmen eksponert gjennom bærelaget overfor rødt lys for å eksponere det ufremkalte og ueksponerte sølvhalogenid i det rød-følsomme lag, og cyanblått-fremkalt i en vanlig vandig alkalisk fargefremkaller inneholdende en cyanformende kobler og et primært aromatisk amin-fargefremkallingsmiddel. Etter vasking ble filmen eksponert med blått lys forfra, for å eksponere det ueksponerte sølvhalogenid i det blå-følsomme lag, fremkalt i en vanlig vandig alkalisk gul-fremkaller inneholdende en gul-fargedannende kobler og et fremkallingsmiddel av primært aromatisk amin, og vasket. Så ble filmen behandlet i et negativ-hjelpebad inneholdende et sort/hvitt-fremkallingsmiddel samt kaliumborhydrid, vasket og deretter gitt 5 minutters magentarødt-fremkalling i en vandig alkali-fremkaller bestående av:

N,N-dietylhydroksyamin	2.8 g/liter
hydroksylamin	0.5 g/liter
3-(2,4-dikloranilin)-1-(2,4,6-triklor-fenyl)-2-pyrazolin-5-on	1.6 g/liter
4-amin-3- β -sulfonamidoetyl-N,N-dietylanilin	1.25 g/liter

ved 32°C. Den fargefremkalte film ble vasket, gitt en vanlig ferri-cyanidbleking, fiksert i vanlig alkalimetalltiosulfat, vasket og tørket. Den fremkalte fargefilm ga en god gjengivelse av det bildet som det ble eksponert med. Optiske tetthetsmålinger som ble gjort med filmen viste at magentarødt D-maks var på omkring 3.3 tetthetsenheter.

Eksempel 2

Man gjentok eksempel 1 med en vandig alkalisk magentafremkaller inneholdende fra 2.5 til 3.1 g/liter N,N-dietylhydroksylamin, fra 0.4 til 0.6 g/liter hydroksylamin, fra 1.5 til 1.7 g/liter magentakobler og fra 1 til 1.5 g/liter av fargefremkaller. Resultatene var gode, av samme type som i eksempel 1.

Eksempel 3

Man gjentok eksempel 2 og benyttet magentakobleren 1-(2,4,6-

triklorfenyl)-3-(4-nitroanilin)-2-pyrazolin-5-on istedenfor den kobler som ble benyttet i eksemplene 1 og 2. Man oppnådde gode billedreproduksjoner i den fremkalte film hvor D-maks for magentarødt var av samme størrelse som for eksemplene 1 og 2.

Eksempel 4

Man gjentok eksempel 2, bortsett fra at magentakobleren 3-(4-cyanoanilin)-1-(2,4,6-triklorfenyl)-2-pyrazolin-5-on ble benyttet istedenfor magentakobleren i eksempel 1 og 2. Resultatene viste gode billedreproduksjoner, med verdier for D-maks som var like gode som i de foregående eksempler. De brukte magentafremkallere i eksemplene 1 og 4 var betraktelig renere enn tilsvarende fremkallere av kjent type, og magentakoblere som ble gjenvunnet fra fremkallerne var renere enn fra de tidligere kjente fremkallere.

P a t e n t k r a v

Fotografisk fargefremkallingssammensetning for bruk for dannelse av et magentarødt bilde på et emulsjonslag av sølvhalogenid, omfattende en fargefremkaller av et primært aromatisk amin og eventuelt en magentafargekobler, idet kobleren enten og fortrinnsvis er i fremkalleren eller befinner seg i emulsjonslaget, k a r a k t e r i s e r t v e d at sammensetningen dessuten inneholder fra 0.1 til 2.0 g/l av en forbindelse med formelen $RNHOH$ (I) hvor R er hydrogen eller en alkylgruppe med 1 - 8 karbonatomer, fortrinnsvis 1 - 3 karbonatomer, eller et vannoppløselig syresalt derav, og fra 0.5 til 5.0 g/l av en forbindelse med formelen R_1R_2NOH (II) hvor hver av gruppene R_1 og R_2 er en alkylgruppe med 1 - 8 karbonatomer, fortrinnsvis 1 - 3 karbonatomer, eller et vannoppløselig syresalt derav.

Anførte publikasjoner:

Tysk utl. skrift nr. 1.131.922, 1.155.675
U.S. patent nr. 2.998.314