

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 736 800 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.10.1996 Patentblatt 1996/41

(51) Int. Cl.⁶: **G03C 1/815**

(21) Anmeldenummer: **96104127.4**

(22) Anmeldetag: **15.03.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LI NL

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
D-51373 Leverkusen (DE)

(30) Priorität: **28.03.1995 DE 19511316**

(72) Erfinder: **Schmuck, Arno, Dr.**
42799 Leichlingen (DE)

(54) **Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial**

(57) TiO_2 mit einem mittlerem Primärteilchendurchmesser von 10 bis 100 nm eignet sich als UV-Absorber für fotografische Materialien.

EP 0 736 800 A1

Beschreibung

Farbfotografische Materialien enthalten stets UV-Absorber um die Lichtstabilität der nach Verarbeitung im Material vorhandenen Bildfarbstoffe zu verbessern oder zu erhalten. UV-reiches Tageslicht kann die Bildfarbstoffe ausbleichen.

Die üblicherweise in fotografischen Materialien eingesetzten Verbindungen zur Absorption von UV-Licht sind beispielsweise arylsubstituierte Benzotriazolverbindungen (US 3 533 794, DE 42 29 233), 4-Thiazolidonverbindungen (US 3 314 794, (US 3 352 681), Benzophenonverbindungen (JP-A-2784/71), Zimtsäureester (US 3 705 805, US 3 707 375), Butadienverbindungen (US 4 045 229), Benzoxazolverbindungen (US 3 700 455), arylsubstituierte Triazinverbindungen (DE 21 13 833, EP 520 938, EP 530 135, EP 531 258) und Benzoylthiophenverbindungen (GB 973 919, EP 521 823). Verwendung finden auch UV-absorbierende Kuppler oder Polymere, die durch Beizen in einer speziellen Schicht fixiert sein können.

Ein Nachteil dieser organischen Verbindungen ist, daß sie selbst nur in begrenztem Maße lichtstabil sind. Wenn die UV-absorbierenden Verbindungen durch Licht zerstört sind, beginnen die Bildfarbstoffe auszubleichen.

Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung von UV-absorbierenden Substanzen, die sich zum Langzeitschutz fotografischer Materialien eignen.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe mit TiO_2 -Pigmenten gelöst werden kann, deren mittlerer Primärteilchendurchmesser 10 bis 100 nm, vorzugsweise 15 bis 30 nm beträgt. Diese TiO_2 -Pigmente sind transparent und haben gegenüber herkömmlichen Weißpigmenten auf TiO_2 -Basis (Rutil und Anatas) mit einer optimalen Teilchengröße von etwa 0,2 μm kaum lichtstreuende Eigenschaften. Außerdem sind sie farblos, insbesondere, wenn der Anteil anderer Metalloxide möglichst gering ist und beispielsweise unter 5 Gew.-%, vorzugsweise unter 2 Gew.-% liegt.

Besonders vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen TiO_2 -Pigmente, wenn mehr als 80 % der Primärteilchen einen Durchmesser von weniger als 100 nm aufweisen.

Transparente TiO_2 -Pigmente mit den angegebenen Eigenschaften sind z.B. aus Gunter Buxbaum, Industrial Inorganic Pigments, VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio (1993), Seiten 227 bis 228 bekannt.

Die erfindungsgemäßen TiO_2 -Pigmente werden im farbfotografischen Material vorzugsweise in einer Schicht eingesetzt, die nicht weiter von der Lichtquelle entfernt ist als die Schicht, in der sich der vor UV-Licht zu schützende, durch die Entwicklung gebildete Farbstoff befindet.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen TiO_2 -Pigmente in einer Schicht eingesetzt, die näher zur Lichtquelle angeordnet ist als die den zu schützenden Farbstoff enthaltende Schicht.

Die erfindungsgemäßen TiO_2 -Pigmente werden insbesondere in einer Menge von 0,3 mg bis 5 g/m² vorzugsweise 30 mg bis 3 g/m² fotografischen Materials eingesetzt.

Von besonderem Vorteil ist, daß die erfindungsgemäßen TiO_2 -Pigmente in einer Gelatinelösung dispergiert und so zu einer Schicht vergossen werden können. Dadurch wird eine erheblich dünnere Schicht erzielt als mit herkömmlichen UV-Absorbern, die üblicherweise in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln verteilt und so als feine Tröpfchen in einer Gelatinelösung emulgiert werden müssen.

Die erfindungsgemäßen TiO_2 -Pigmente verleihen den Farbstoffen des nach der Farbentwicklung erhaltenen fotografischen Bildes einen dauerhaften Schutz gegen UV-Licht, da sie, anders als organische UV-Absorber, vom UV-Licht nicht zerstört werden.

Die erfindungsgemäßen TiO_2 -Pigmente werden bevorzugt farbfotografischen Printmaterialien zugesetzt, das sind farbfotografisches Papier und transparente farbfotografische Folie für Displayzwecke.

Beispiele für farbfotografische Materialien sind Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, Farbpositivfilme, farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier, farbempfindliche Materialien für das Farbdiffusionstransfer-Verfahren oder das Silberfarbbleich-Verfahren.

Die fotografischen Materialien bestehen aus einem Träger, auf den wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgebracht ist. Als Träger eignen sich insbesondere dünne Filme und Folien. Eine Übersicht über Trägermaterialien und auf deren Vorder- und Rückseite aufgetragene Hilfsschichten ist in Research Disclosure 37254, Teil 1 (1995), S. 285 dargestellt.

Die farbfotografischen Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

Je nach Art des fotografischen Materials können diese Schichten unterschiedlich angeordnet sein. Dies sei für die wichtigsten Produkte dargestellt:

Farbfotografische Filme wie Colornegativfilme und Colorumkehrfilme weisen in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger 2 oder 3 rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten, 2 oder 3 grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten und 2 oder 3 blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten auf. Die Schichten gleicher spektraler Empfindlichkeit unterscheiden sich in ihrer fotografischen Empfindlichkeit, wobei die weniger empfindlichen Teilschichten in der Regel näher zum Träger angeordnet sind als die höher empfindlichen Teilschichten.

Zwischen den grünempfindlichen und blauempfindlichen Schichten ist üblicherweise eine Gelbfilterschicht angebracht, die blaues Licht daran hindert, in die darunter liegenden Schichten zu gelangen.

Die Möglichkeiten der unterschiedlichen Schichtanordnungen und ihre Auswirkungen auf die fotografischen Eigenschaften werden in J. Inf. Rec. Mats., 1994, Vol. 22, Seiten 183 - 193 beschrieben.

5 Farbfotografisches Papier, das in der Regel wesentlich weniger lichtempfindlich ist als ein farbfotografischer Film, weist in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger üblicherweise je eine blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht und eine rot empfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht auf; die Gelbfilterschicht kann entfallen.

10 Abweichungen von Zahl und Anordnung der lichtempfindlichen Schichten können zur Erzielung bestimmter Ergebnisse vorgenommen werden. Zum Beispiel können alle hochempfindlichen Schichten zu einem Schichtpaket und alle niedrigempfindlichen Schichten zu einem anderen Schichtpaket in einem fotografischen Film zusammengefaßt sein, um die Empfindlichkeit zu steigern (DE 25 30 645).

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörner und Farbkuppler.

15 Angaben über geeignete Bindemittel finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 2 (1995), S. 286.

Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung einschließlich geeigneter Spektralsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286 und in Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 89.

20 Fotografische Materialien mit Kameraempfindlichkeit enthalten üblicherweise Silberbromidiodidemulsionen, die gegebenenfalls auch geringe Anteile Silberchlorid enthalten können. Fotografische Kopiermaterialien enthalten entweder Silberchloridbromidemulsionen mit bis 80 mol-% AgBr oder Silberchloridbromidemulsionen mit über 95 mol-% AgCl.

Angaben zu den Farbkupplern finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 4 (1995), S. 288 und in Research Disclosure 37038, Teil II (1995), S. 80. Die maximale Absorption der aus den Kupplern und dem Farentwickleroxida-
25 tionsprodukt gebildeten Farbstoffe liegt vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 430 bis 460 nm, Purpurkuppler 540 bis 560 nm, Blaugrünkuppler 630 bis 700 nm.

In farbfotografischen Filmen werden zur Verbesserung von Empfindlichkeit, Körnigkeit, Schärfe und Farbtrennung häufig Verbindungen eingesetzt, die bei der Reaktion mit dem Entwickleroxida-
30 tionsprodukt Verbindungen freisetzen, die fotografisch wirksam sind, z.B. DIR-Kuppler, die einen Entwicklungsinhibitor abspalten.

Angaben zu solchen Verbindungen, insbesondere Kupplern, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 5 (1995), S. 290 und in Research Disclosure 37038, Teil XIV (1995), S. 86.

Die meist hydrophoben Farbkuppler, aber auch andere hydrophobe Bestandteile der Schichten, werden üblicherweise in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert. Diese Lösungen oder Dispersionen werden dann in einer wäßrigen Bindemittellösung (üblicherweise Gelalinelösung) emulgiert und liegen nach dem Trocknen
35 der Schichten als feine Tröpfchen (0,05 bis 0,8 µm Durchmesser) in den Schichten vor.

Geeignete hochsiedende organische Lösungsmittel, Methoden zur Einbringung in die Schichten eines fotografischen Materials und weitere Methoden, chemische Verbindungen in fotografische Schichten einzubringen, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 6 (1995), S. 292.

Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxida-
40 tionsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

Geeignete Verbindungen (Weißkuppler, Scavenger oder EOP-Fänger) finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 7 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teil III (1995), S. 84.

45 Das fotografische Material kann weiterhin zusätzlich UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandhalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{Min}-Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

Geeignete Verbindungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teile IV, V, VI, VII, X, XI und XIII (1995), S. 84 ff.

Die Schichten farbfotografischer Materialien werden üblicherweise gehärtet, d.h., das verwendete Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, wird durch geeignete chemische Verfahren vernetzt.

Geeignete Härtersubstanzen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 9 (1995), S. 294 und in Research Disclosure 37038, Teil XII (1995), Seite 86.

55 Nach bildmäßiger Belichtung werden farbfotografische Materialien ihrem Charakter entsprechend nach unterschiedlichen Verfahren verarbeitet. Einzelheiten zu den Verfahrensweisen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research Disclosure 37254, Teil 10 (1995), S. 294 sowie in Research Disclosure 37038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95 ff. zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht.

Beispiel 1 (Vergleich)

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

1. Schicht (Substratschicht):

0,1 g Gelatine

2. Schicht (blauempfindliche Schicht):

blausensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol.-% Chlorid,
0,5 Mol.-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,9 µm) aus 0,5 g AgNO₃ mit

1,25 g Gelatine

0,42 g Gelbkuppler GB-1

0,18 g Gelbkuppler GB-2

0,50 g Trikresylphosphat (TKP)

0,10 g Stabilisator ST-1

0,30 mg Stabilisator ST-2

0,70 mg Sensibilisator S-1

3. Schicht (Zwischenschicht):

1,1 g Gelatine

0,06 g Oxformfänger O-1

0,06 g Oxformfänger O-2

0,12 g TKP

4. Schicht (grünempfindliche Schicht)

grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion

(99,5 Mol.-% Chlorid, 0,5 Mol.-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,47 µm) aus 0,40 g AgNO₃ mit

0,77 g Gelatine

0,41 g Purpurkuppler PP-1

0,06 g Stabilisator ST-3

0,50 mg Stabilisator ST-4

0,12 g O-2

0,34 g Dibutylphthalat

0,70 mg Sensibilisator S-2

5. Schicht (UV-Schutzschicht)

1,15 g Gelatine

0,50 g UV-Absorber UV-1

0,10 g UV-Absorber UV-2

0,03 g O-1

0,03 g O-2

0,35 g TKP

6. Schicht (rotempfindliche Schicht)

rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion

(99,5 Mol.-% Chlorid, 0,5 Mol.-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,50 µm) aus 0,30 g AgNO₃ mit

1,00 g Gelatine

0,46 g Blaugrünkuppler BG-1

0,46 g TKP

0,60 mg Stabilisator ST-5

0,03 mg Sensibilisator S-3

7. Schicht (UV-Schutzschicht)

0,35 g Gelatine

0,15 g UV-1

EP 0 736 800 A1

0,03 g UV-2

0,09 g TKP

8. Schicht (Schutzschicht)

5

0,9 g Gelatine

0,3 g Härtungsmittel H-1

0,05 g Weißtöner W-1

0,07 g Polyvinylpyrrolidon

1,2 mg Siliconöl

10

2,5 mg Polymethylmethacrylat-Abstandshalter

15

20

25

30

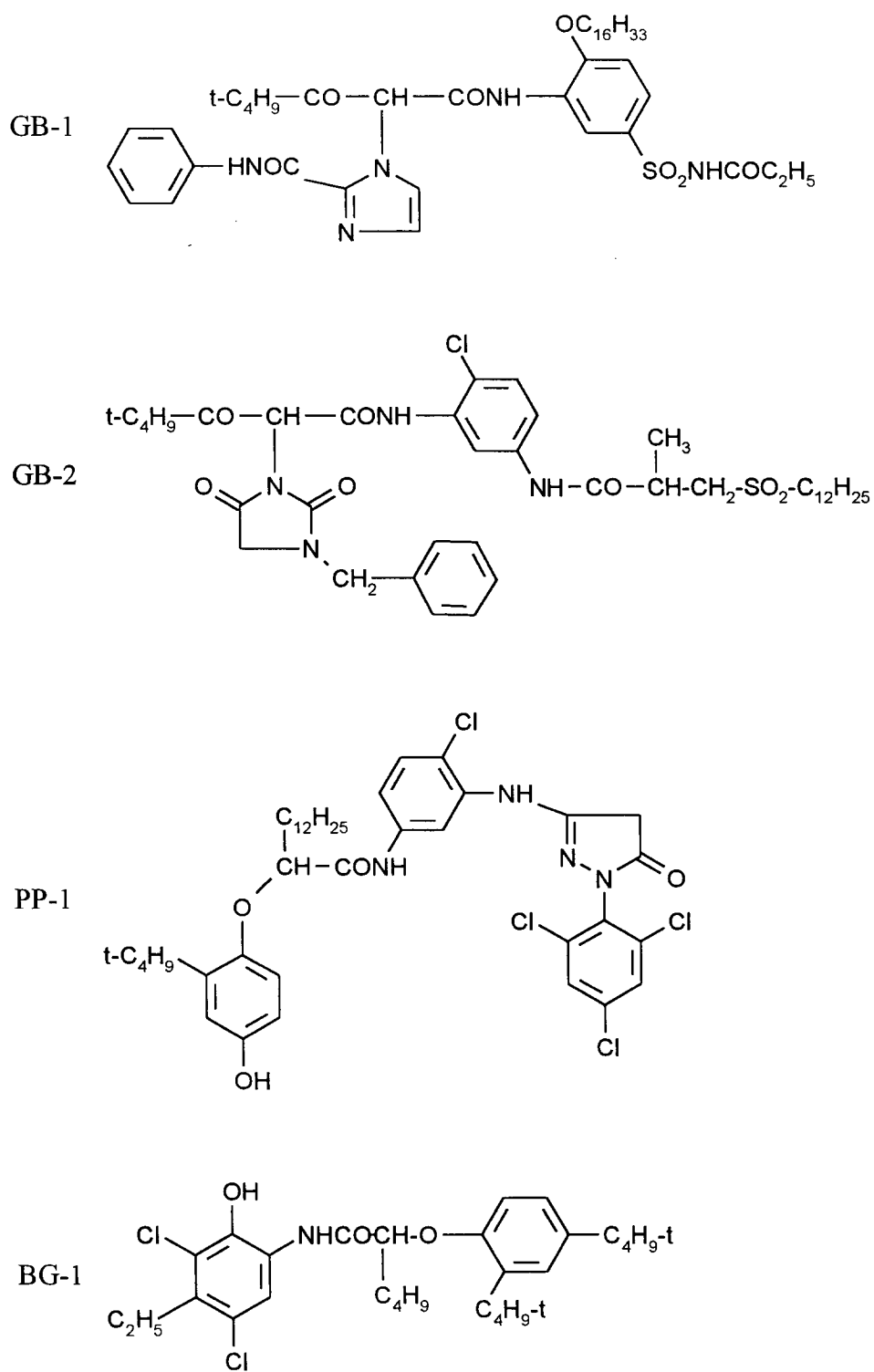
35

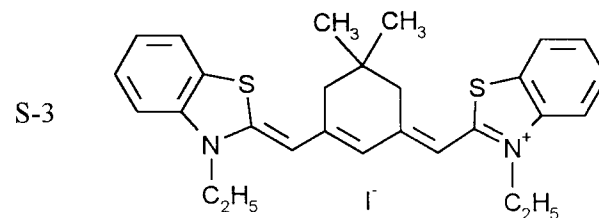
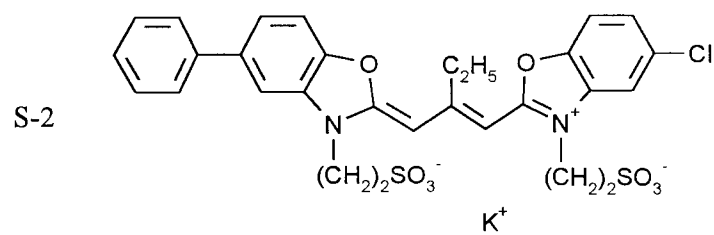
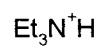
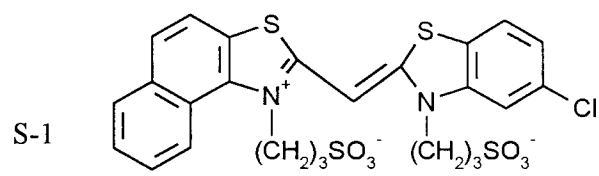
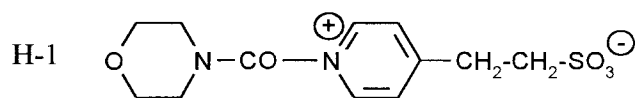
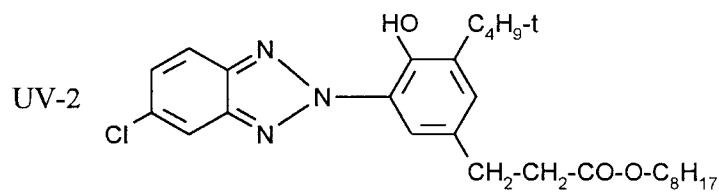
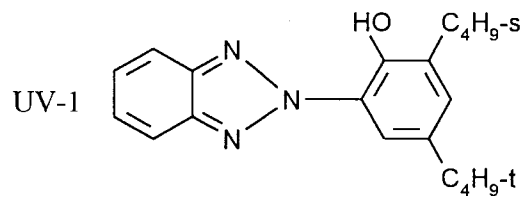
40

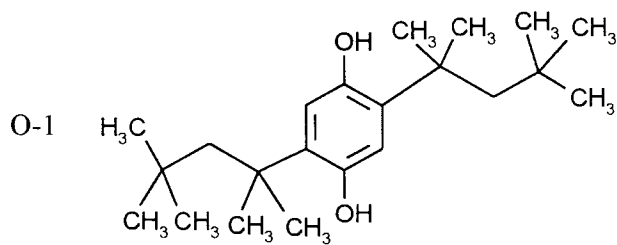
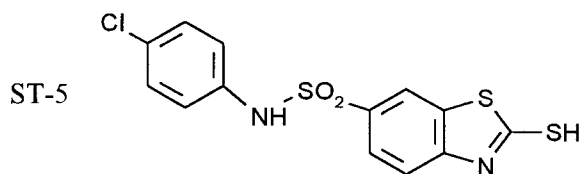
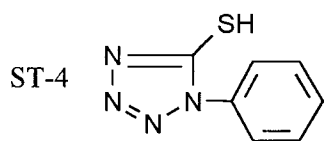
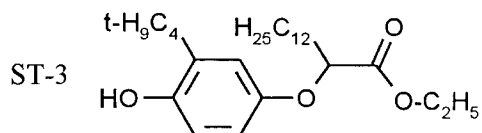
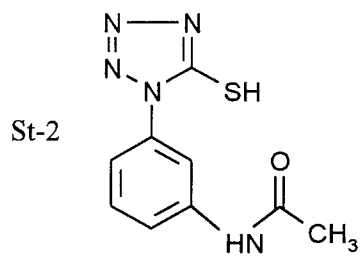
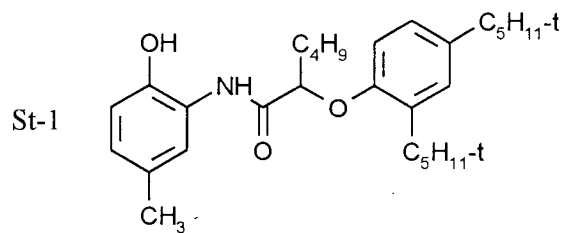
45

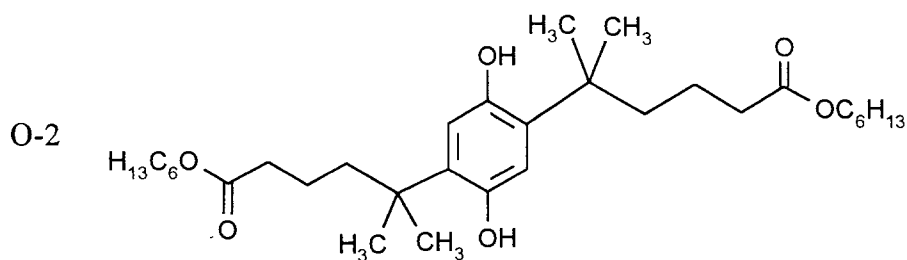
50

55

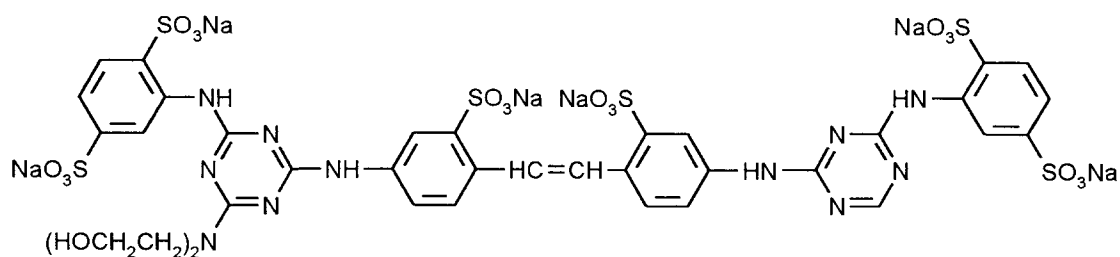








W-1

**Beispiel 2** (erfindungsgemäß)

Zum Vergleichsmaterial bestehen folgende Unterschiede:

a) In der 5. Schicht entfallen UV-1 und UV-2.

b) Die 7. Schicht hat folgende Zusammensetzung:

0,30 g Gelatine

0,25 g TiO_2 (Teilchengröße ca. 30 nm, Dichte 3,8 g/cm³)

Die farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien werden durch einen Stufenkeil belichtet. Dabei werden zusätzliche Filter in den Strahlengang der Belichtungseinheit gebracht, so daß der Keil bei einer optischen Dichte von $D = 0,6$ neutral erscheint. Zusätzlich wird das Material durch einen Stufenkeil jeweils mit einem für rotes Licht, grünes Licht und blaues Licht durchlässigen Filter belichtet, so daß ein Blaugrün-, Purpur-, und Gelb-Farbauszug erhalten wird. Das belichtete Material wird wie folgt verarbeitet:

Schritt	Zeit	Temperatur
Entwickeln	45 sec	35°C
Bleichfixieren	45 sec	35°C
Wässern	90 sec	33°C

Die Verarbeitungsbäder wurden nach folgender Vorschrift angesetzt:

Farbenentwicklerlösung

5

10

15

Tetraethylenglykol	20,0 g
N,N-Diethylhydroxylamin	4,0 g
(N-Ethyl-N-(2-methansulfonamido)ethyl)-4-amino-3-methylbenzol-sulfat	5,0 g
Kaliumsulfid	0,2 g
Kaliumcarbonat	30,0 g
Polymaleinsäureanhydrid	2,5 g
Hydroxyethandiphosphonsäure	0,2 g
Weißtöner (4,4'-Diaminostilbensulfonsäure-Derivat)	2,0 g
Kaliumbromid	0,02 g

20 auffüllen mit Wasser auf 1 l, pH-Wert mit KOH oder H₂SO₄ auf pH 10,2 einstellen.

Bleichfixierbadlösung

25

30

Ammoniumthiosulfat	75,0g
Natriumhydrogensulfid	13,5g
Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	45,0g

auffüllen mit Wasser auf 1 l, pH-Wert mit Ammoniak oder Essigsäure auf pH 6,0 einstellen.

35

Nach Verarbeitung werden die Neutral- und Farbauszugskeile mit einem Xenon-Brenner 9.6 Mio Lxh, 14.4 Mio Lxh und 24 Mio Lxh bestrahlt und die Dichteänderungen in % bei Dichte 0,3, 0,6, 1,0 und 1,4 über Schleier gemessen.

Ergebnis: s. Tabelle 1. Die Beispiele 2a bis 2f zeigen die insgesamt bessere Lichtstabilität, besonders bei hohen Strahlungsmengen (24 Mio Lxh).

40

45

50

55

Tabelle 1

Beispiel	Bestrahlungs- dauer	Gelb				Purpur				Blaugrün			
		Dichteänderung [%] bei Dichte				Dichteänderung [%] bei Dichte				Dichteänderung [%] bei Dichte			
	[Mio LxH]	0,3	0,6	1,0	1,4	0,3	0,6	1,0	1,4	0,3	0,6	1,0	1,4
1 a	9,6	-29	-18	-12	-11	-39	-24	-15	-11	-36	-23	-14	-12
1 b	9,6	-42	-23	-19	-	-56	-35	-21	-	-44	-31	-25	-22
1 c	14,4	-44	-32	-24	-21	-55	-36	-24	-20	-55	-38	-27	-21
1 d	14,4	-65	-44	-33	-34	-73	-51	-34	-24	-60	-51	-41	-37
1 e	24,0	-57	-48	-40	-35	-76	-58	-41	-32	-79	-61	-44	-36
1 f	24,0	-86	-70	-56	-54	-88	-78	-64	-50	-88	-75	-63	-54
2 a	9,6	-26	-13	-8	-7	-25	-16	-10	-8	-20	-12	-8	-7
2 b	9,6	-30	-16	-14	-	-33	-21	-12	-	-22	-16	-12	-11
2 c	14,4	-39	-21	-15	-11	-35	-24	-15	-12	-31	-17	-11	-9
2 d	14,4	-45	-30	-24	-19	-42	-31	-19	-13	-30	-26	-21	-18
2 e	24,0	-46	-29	-23	-18	-45	-33	-23	-18	-42	-27	-19	-15
2 f	24,0	-52	-41	-33	-26	-49	-43	-27	-23	-39	-35	-29	-22

1 a, 1c, 1 e, 2 a, 2 c und 2 e sind Neutralkeile, die übrigen Farbauszugskeile

Patentansprüche

1. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß es in wenigstens einer Schicht ein Titandioxidpigment mit einem mittleren Primärteilchendurchmesser von 10 bis 100 nm enthält.
2. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxidpigment einen mittleren Primärteilchendurchmesser von 15 bis 30 nm aufweist.
3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxidpigment in einer Menge von 0,3 mg bis 5 g/m² fotografischen Materials eingesetzt wird.
4. Farbfotografisches Silberhalogenidprintmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß es in wenigstens einer Schicht ein Titandioxidpigment mit einem mittleren Primärteilchendurchmesser von 10 bis 100 nm enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 4127

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US-A-5 075 206 (NODA ET AL.) * Vergleichsbeispiele 36, 46 and 50 in den Tabellen 8, 12 und 13 * * Spalte 30, Zeile 38 - Zeile 55 * -----	1,3,4	G03C1/815
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 31.Juli 1996	Prüfer Buscha, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)