

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
24. AUGUST 1940

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 695 421

KLASSE 57b GRUPPE 18^{os}

G 98263 IV a/57b



Dr. Béla Gaspar in Brüssel



ist als Erfinder genannt worden.

Dr. Béla Gaspar in Brüssel

Farbenphotographisches Aufnahmematerial mit mehreren übereinander
angeordneten Schichten

Patentiert im Deutschen Reiche vom 13. Juli 1938 ab

Patenterteilung bekanntgemacht am 25. Juli 1940

Aus früheren Patenten des Erfinders ist bereits ein mehrschichtiges Material für die Herstellung farbenphotographischer Aufnahmen bekannt, dessen bei der Belichtung dem 5 Objektiv der Kamera zugekehrte Emulsionsschicht aus einer blauempfindlichen Halogensilberemulsion besteht, hinter der eine grünempfindliche und eine rotempfindliche Schicht folgen und bei dem die grünempfindliche 10 Schicht einen gelben, die rotempfindliche Schicht einen purpurroten (magenta) Farbstoff enthält. Die genannten Farbstoffe wirken während der Aufnahme als Filterfarbstoffe; so schließt z. B. der gelbe Farbstoff 15 blaue Lichtstrahlen von der Belichtung der grünempfindlichen Schicht aus und gestattet nur den grünen und roten Strahlen Eintritt und Durchtritt durch diese Schicht, derart, daß die grünen Lichtstrahlen in ihr selbst auf- 20 gezeichnet, die roten Strahlen aber die nächste Schicht erreichen können. Auch der purpurrote Farbstoff wirkt als Filter, indem er die roten, nicht dagegen die grünen Lichtstrahlen in die Emulsionsschicht eindringen läßt. Außer dieser Filterwirkung haben die Farbstoffe die Aufgabe, nach der Belichtung zum 25 Aufbau des in den Schichten zu erzeugenden Farbstoffbildes zu dienen. Sie müssen also gegen die üblichen photographischen Behandlungsbäder widerstandsfähig sein, aber die 30 Fähigkeit besitzen, in Abhängigkeit vom in der Schicht entwickelten Silberbild örtlich zerstört zu werden, so daß der nicht zerstörte Anteil des Farbstoffes als Bild übrigbleibt. Verschiedene Azofarbstoffe sind als brauch- 35 bar bereits früher beschrieben worden.

Abgesehen von den Anforderungen, denen jeder Farbstoff für sich allein in Anbetracht der oben geschilderten verschiedenen Aufgaben entsprechen muß, hat sich herausgestellt, daß man für die Erzielung hochwertiger 40 Aufnahmematerialien nicht ohne weiteres zwei Farbstoffe verwenden kann, von denen jeder für sich allein die geforderten Filtereigen-

schaften und die erforderliche Widerstandsfähigkeit gegen die üblichen Behandlungsbäder sowie die notwendige Ausbleichbarkeit in Abhängigkeit vom Silberbild besitzt. Da nämlich die einzelnen Farbstoffe sich zu der lichtempfindlichen Emulsion verschieden verhalten und der eine z. B. die Lichtempfindlichkeit derselben in größerem Ausmaße herabsetzt als der andere, so ist einleuchtend, daß in einem Aufnahmematerial, bei dem die Belichtungszeiten für alle Schichten gleich sind, stets der ungeeignete Farbstoff dem Anwendungsbereich des aus den verschiedenen Emulsionen zusammengesetzten Materials die obere Grenze setzt und daß die besseren Eigenschaften des einzelnen Farbstoffes unausgenutzt bleiben, wenn die Eigenschaften des anderen dahinter zurückbleiben.

Es wurde nun zur Feststellung ihrer Eigenschaft eine umfangreiche Untersuchung an einer großen Reihe verschiedenster, für diesen Zweck teils bekannter und teils unbekannter Farbstoffe durchgeführt, um insbesondere zu bestimmen, welche gelben Farbstoffe die Grünempfindlichkeit der Emulsion und welche purpurroten Farbstoffe die Rotempfindlichkeit der Emulsion am wenigsten beeinflussen, und es wurden auf Grund der erhaltenen Ergebnisse Farbstoffe gefunden, die, in den verschiedenen Schichten angewendet, eine möglichst gleich hohe Empfindlichkeit aller Schichten ergeben. Diese Versuche führten zur Feststellung einer Beziehung zwischen der Konstitution der Farbstoffe und ihrem Verhalten gegenüber sensibilisierten Halogensilberemulsionen, die für die Auswahl geeigneter Farbstoffpaare sehr gute Dienste leistet. Es zeigte sich nämlich, daß die Empfindlichkeit der Emulsionen, abgesehen von der durch die Schirmwirkung hervorgerufenen Verminderung der Empfindlichkeit für Lichtstrahlen komplementärer Färbung, am wenigsten durch solche Azofarbstoffe herabgesetzt wird, die keine phenolische Hydroxylgruppe im Molekül enthalten.

In der Tat ist es mit Hilfe dieser Farbstoffe, vorausgesetzt, daß jede der farbigen Schichten einen solchen Farbstoff enthält, möglich, ein lichtempfindliches farbenphotographisches Aufnahmematerial herzustellen, dessen Empfindlichkeit, trotz der Anwesenheit der Farbstoffe, gegenüber einem ungefärbten Material kaum gedrückt ist und praktisch dieselbe Empfindlichkeit hat, die die Emulsionstechnik den Halogensilberemulsionen zu geben gestattet.

Azofarbstoffe, die keine freie Hydroxylgruppe enthalten und für den Aufbau des Materials in Betracht kommen, sind z. B. die folgenden roten Farbstoffe: Dianilrot 4 B (Schultz, Farbstofftabellen, Leipzig 1931,

7. Auflage, 1. Band, Nr. 448), Hessisch-Purpur NN (Nr. 722), Chloraminbrillantrot 8 B (Nr. 425), Benzopurpurin 10 B (Nr. 489), Congocorinth B (Nr. 447) und die gelben Farbstoffe: Chloramingelb C (Nr. 935), Chrysophenin G (Nr. 726), Pyraminorange RR (Nr. 364), Rosazurin BB (Nr. 437), Rosazurin B (Nr. 456). Die Farbstoffe werden vorzugsweise in Form unlöslicher Salze, insbesondere als Salze organischer Basen, wie Diphenylguanidinsalz, oder als Calciumsalze angewendet. Es sei bemerkt, daß das Chrysophenin G schon früher zur Anfärbung der Halogensilberemulsionen beschrieben worden ist. Da aber die anderen damit vereinigten Farbstoffe weit weniger geeignet waren, so konnte die günstige Wirkung des Chrysophenins nicht ausgenutzt werden.

Das Material gemäß der Erfindung wird durch folgendes Beispiel erläutert:

Auf einem Träger werden übereinander eine rotempfindliche, eine grünempfindliche und eine blauempfindliche Emulsionsschicht gegossen. Die rotempfindliche Schicht wird hergestellt aus einer hochempfindlichen Negativemulsion, die mit Naphthothiocarbocyanin, Selenocarbocyanin oder einem anderen geeigneten panchromatischen oder Rot-Sensibilisator sensibilisiert ist. Zu dieser Emulsion wird eine 2 $\frac{1}{2}$ %ige Lösung des Farbstoffes Benzopurpurin 10 B zugesetzt, und zwar in einer Menge, daß in der fertig gegossenen Schicht 0,6 g des Farbstoffes pro Quadratmeter enthalten sind und die Schicht bei dem Licht der Wellenlänge 525 m μ eine optische Dichte von 2,2 zeigt. Nach dem Zusatz des Farbstoffes wird durch Zusatz einer Diphenylguanidinacetatlösung zur Emulsion eine Ausfällung des Farbstoffes herbeigeführt.

Die grünempfindliche Emulsionsschicht wird hergestellt aus einer hochempfindlichen Negativemulsion von derselben Art, wie sie auch für die Herstellung der rotempfindlichen Emulsion verwendet worden ist. Zu dieser Emulsion wird eine 1%ige Lösung des Farbstoffes Chrysophenin G zugefügt, und zwar in einer Menge, die einem Farbstoffgehalt von 0,75 g pro Quadratmeter entspricht. Bei dieser Farbstoffkonzentration zeigt die Schicht bei Licht der Wellenlänge 460 m μ eine optische Dichte von etwa 2,2. Nach dem Zusatz des Farbstoffes zur Emulsion wird die Emulsion mit einer Diphenylguanidinacetatlösung versetzt und der Farbstoff dadurch in das unlösliche Diphenylguanidinsalz umgewandelt. Die Emulsion wird mit Thiopseudocyanin für grünes Licht sensibilisiert.

Die blauempfindliche Emulsionsschicht wird hergestellt aus einer blauempfindlichen, hochtransparenten Negativemulsion, deren Empfindlichkeit ungefähr halb so hoch ist wie

die Empfindlichkeit der zur Herstellung der beiden anderen Schichten verwendeten hochempfindlichen Negativemulsion.

Die drei Emulsionen werden entweder auf einer Seite eines durchsichtigen Trägers übereinander angeordnet, oder gegebenenfalls wird die blauempfindliche oder die rotempfindliche Emulsion auf die eine Seite und die beiden anderen Schichten auf die andere Seite des Trägers aufgebracht, derart, daß in der Richtung des einfallenden Lichtes zunächst die blauempfindliche, dann die grünempfindliche und schließlich die rotempfindliche Emulsionsschicht liegt. Zur Herstellung der Schichten werden ungefähr 140 ccm der blauempfindlichen und der rotempfindlichen Emulsion und rund 220 ccm der grünempfindlichen Emulsion pro Quadratmeter angewendet.

Die einzelnen Emulsionsschichten können gegebenenfalls durch dünne farblose Zwischenschichten voneinander getrennt werden.

Mitunter ist es nicht notwendig, die Farbstoffe in der Schicht auszufällen, wenn nämlich die Farbstoffe als solche genügend fest an der Gelatine haften. Für die Ausfällung werden vor allen Dingen Guanidinderivate benutzt.

Die verwendeten Farbstoffe sind vorteilhaft Disazofarbstoffe und unter den purpurroten Disazofarbstoffen insbesondere solche vom Typus der Benzopurpurinfarbstoffe.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Photographisches Mehrschichtenmaterial zur Herstellung von Mehrfarbenaufnahmen mit mehreren übereinander angeordneten Schichten mit einer blauempfindlichen, farblosen Frontschicht und mit dahinter angeordneten Schichten, die den zum Aufbau eines Farbstoffbildes dienenden, während der Aufnahme als Filterfarbstoff wirkenden Farbstoff enthalten und für Lichtstrahlen sensibilisiert sind, für die diese gefärbten Schichten durchlässig sind, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl die zweite als auch die dritte gefärbte lichtempfindliche Halogensilberschicht einen wasserlöslichen sauren, insbesondere substantiven Farbstoff enthält, der frei von phenolischen Hydroxylgruppen ist, und zwar die zweite Schicht einen gelben, die dritte Schicht einen purpurroten Farbstoff.

2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen Farbstoffe in der Form von wasserunlöslichen Salzen in der Schicht anwesend sind.

3. Material nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der purpurrote Farbstoff ein Disazofarbstoff, insbesondere ein Disazofarbstoff vom Typus der Benzopurpurinfarbstoffe ist.