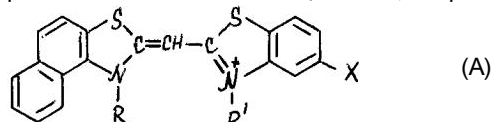


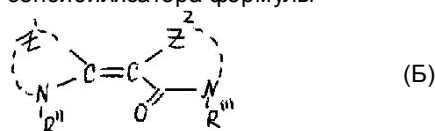
Изобретение относится к способам спектральной сенсibilизации галогенсеребряных фотографических эмульсий и может быть использовано в химико-фотографической промышленности.

Известно, что для сенсibilизации галогенсеребряных эмульсий к зоне спектра 400 - 520 нм применяют различные тиамометинцианины, например, 3,3' = дизамещенные 4,5 = бензотиатиацианинбетаины ф-лы



(R = этил, сульфопропил, R' = этил при R - сульфопропил, X = H). /Патент США №4250244, НКИ 430-217 (ЕОЗС 1/40, 1/16), опубл. 10.2.1981 г./.

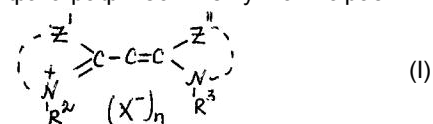
Известно применение для сенсibilизации галогенсеребряной фотографической эмульсии, в том числе для синечувствительного слоя с максимумом сенсibilизации в области 445 - 490 нм спектрального сенсibilизатора формулы



где Z' - группа атомов для замыкания бензо- или нафтооксазольного, тиазольного, имидазольного ядра (возможно замещенного);

R'', R''' - каждый (не) замещен. алкил, замещ. карбокси-, сульфогруппой, алкенил, арил, аралкил, алкоксиалкил, Z'' - группа атомов, замыкающая тиигидантоиновое ядро, возможно замещенное в 1-ом положении алкилом, гидроксикалкимом, алкоксикарбонилем.

Известно также применение красителей ф-лы I для сенсibilизации галогенсеребряных фотографических эмульсий с различным размером и габитусом микрокристаллов в области 400 - 520 нм.



где Z'' - группа атомов для замыкания бензотиазольного, нафтотиазольного, бензооксазольного, имидазольного, пиридинового или хинолинового ядра, возможно содержащих заместители - галоген, OH, CN, арил, алкил, алкоксил, алкоксикарбонил, R², R³ - каждый (не)замещ. алкил (заместители карбокси, сульфогруппа);

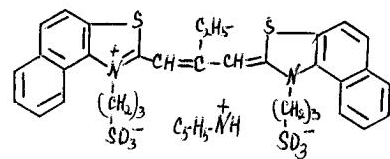
R' = H, CH₃, C₂H₅, X = анион, n = 0 - 1. /Пат. США №4469785, НКИ 430-572, МКИ⁵ 603С 1/02, опубл. 4.12.84 г./.

Однако во многих системах достигаемый уровень светочувствительности фотографических слоев не удовлетворяет предъявляемым требованиям.

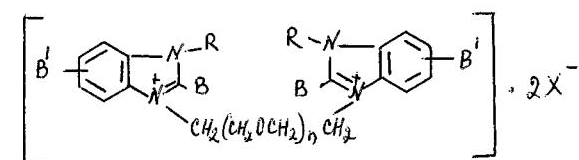
Для повышения светочувствительности фотослоев, сенсibilизированных различными красителями применяют суперсенсibilизаторы - один из методов увеличения светочувствительности сенсibilизированных фотографических материалов.

Известно применение в качестве суперсенсibilизатора оснований стиролов, например, широко известна комбинация 1,1' - диэтилхино-2-монометинцианиниодида и 2-п-диметиламиностирилбензтиазола; в этом случае достигается десятикратное повышение светочувствительности соответствующих слоев. /Р.А. Герштейн, Л.Г. Куркина и др. "О суперсенсibilизирующем действии диметиламиностирильных производных гетероциклических оснований", Сборник научных трудов, Госнихимфотопроект, вып. 28, 1979 г, стр. 144-153/.

Известно также применение в процессе спектральной сенсibilизации бромидсеребряной эмульсии (τ = 0,17 - 1,1 нм) различных полиметиновых красителей, например, пиридиниевой соли 3,3'-ди-γ-сульфопропил-4,5,4',5'-дibenzo-9-этилтиакарбоцианинбетаина ф-лы



и суперсенсibilизаторов - бисчетвертичной соли бензтиадолия формулы

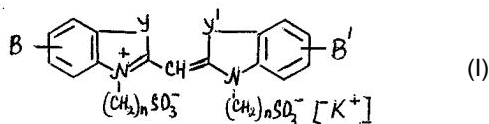


где, если X = тозилат, то R = этил, B = CH₃, B' = 5-хлор, n = 2 или 1; или если X = перхлорат, то R = этил, B = H, CH₃, B' = H, n = 2; или если X = перхлорат, то R = C₂H₅, B = CH₃, B' = 5-трифторметилсульфонил или 5-карбэтокси, или если X = J, то R = C₂H₅, B = CH₃, B' = 5,6-дихлор. /Патент РФ №1790175 от 21.11.80 г, МКИ⁵ С07Д 235/04, опубл. Бюл. №45-46, 1993 г./.

Однако эффект суперсенсibilизации очень специфичен и зависит как от условий применения системы краситель (Кр) + суперсенсibilизатор, так и от строения этих составляющих.

Цель изобретения - повышение светочувствительности галоген-серебряных эмульсий к зоне спектра 400 - 520 нм.

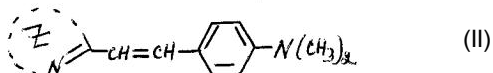
Указанный технический эффект достигается тем, что в способе сенсibilизации галогенсеребряных фотографических эмульсий с различным размером и габитусом микрокристаллов к зоне спектра 400 - 520 нм введением сенсibilизатора - монометинцианина, строения



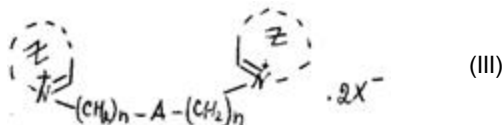
где Y, Y' = S, Se, O;

B, B' = H, алкил, алкоксил, галоген, бензо- или тиеногруппа;

/K⁺/ - ионы щелочных металлов, $\text{HN}^+(\text{Alk})_3$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{H}$, p = 2 - 4, в эмульсию дополнительно вводят суперсенситизатор строения



где Z - остаток бензтиазола, бензоксазола, тиазолина, бензимидазола, пиридина, и строения



где Z - остатки замещенного или незамещенного бензимидазола, пиридина, пиразола или имидазола, p = 1 - 3, A = (CH₂OCH₂)_m, m = 0 - 3 в количестве 0,3 - 2 моля каждого на 1 моль сенситизатора I.

Основания стирилов строения II получают известным методом нагреванием гетероциклических оснований с p = диметиламинобензальдегидом в присутствии безводного хлористого цинка с последующей отгонкой избыточных исходных продуктов с водяным паром. Остаток растворяют в разбавленной (1:1) соляной кислоте и подщелачиванием аммиаком выделяют свободное основание.

/Р.А. Герштейн и др. "О суперсенситизирующем действии диметиламиностирильных производных гетероциклических оснований", Сборник трудов, Госнихимфотопроект, вып., 28, 1979, стр. 145-146/.

Бисчетвертичные соли бензимидазолия III получают взаимодействием I-алкилбензимидазола с бис-метан, p-толуол- или бензолсульфоновыми эфирами ди- или триэтиленгликоля ф-лы

$\text{R}(\text{C}_6\text{H}_4)_m\text{SO}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}_3\text{S}(\text{H}_4\text{C}_6)_m\text{R}$

(R = H, метил, p = 1,2; m = 0,1.

Реакцию проводят без растворителя или в полярном органическом растворителе (диоксане, нитробензоле).

/Э.Б. Лифшиц и др. "О влиянии бисчетвертичных солей бензимидазолов на фотографические свойства карбоцианинов различного строения", Сборник научных трудов Госнихимфотопроект'а, 1984г, стр. 167/.

Применение новой композиции сенситизаторов формулы I и суперсенситизаторов II и III для сенситизации галогенсеребряных фотографических эмульсий позволяет существенно увеличить светочувствительность фотослоев, при этом использование суперсенситизаторов II + III увеличивает чувствительность в большей степени, чем применение II или III (на 40 - 60%, против 10 - 30%),

В случае сенситизации AgCl-эмульсии с применением суперсенситизаторов II + III светочувствительность фотослоев повышается в 3 раза против (1,2 и 2,3) при применении II или III индивидуально.

Нижеследующие примеры иллюстрируют данное изобретение, но не ограничивают его.

Для сенситизации применяют различные галогенсеребряные фотографические эмульсии, параметры которых приведены в таблице 1.

Таблица 1

№№ п/п	Состав твердой фазы	Содержание AgJ, мол.%	Содержание Ag, г/кг	Габитус МК	Размер МК, мкм	Значение pH	Значение pBg
1	AgBrJ AgJ	1,5	63	монодисперсные плоские латеральные	$\tau = 1,7$ $\tau = 0,17$	$6,7 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,1$
2	AgBrJ	3	55	полидисперсные сферические	d = 1,0	$7,0 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$
3	AgBrJ	3	38	монодисперсные кубы со срезанными гранями	$d = 0,17 \pm 0,01$	$6,3 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,1$
4	AgCl	-	108	кубич.	$\tau = 0,3$	$6,9 \pm 0,1$	-

Пример 1

В 1л разбавленной эмульсии №1, содержащей стабилизаторы 5-метил-7-окси-1,3,4-триазаиндолин (№1) и 1-фенил-5-меркаптотетразол (№2) при температуре 38 - 40°C при перемешивании вводят 225мл 0,075% водного раствора сенситизатора I₁ (I, Y = Y' = S, p = 3, B = 5 - OCH₃, B' = 4,5-бензогруппа,

/K⁺/ = $\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) и затем делят на 4 порции (I-I₄).

Пример 1₁

Первую порцию эмульсии после 15-минутного выстаивания при 38°C поливают на пленку и после высушивания экспонируют в сенситометре ФСР-41 при цветовой температуре источника света 5000°K и проявляют в проявителе Рентген-2 при 20°C в течение 8мин.

Состав проявителя Рентген-2:

метол - 2,2г; Na₂SO₃ - 72,0г; гидрохинон - 8,8г; Na₂CO₃ б/в - 48,0г; KBr - 4,0г; вода - до 1л.

Плотности полей сенситограммы измеряют на денситометре и по ГОСТ 10691-73 определяют значения плотности вуали и величину светочувствительности фотослоев по критериям D₀ + 0,85 и D₀ + 0,2, а также коэффициент контрастности.

Сенситометрические показатели фотослоев приведены в таблице 2.

Пример 1₂

Во вторую порцию эмульсии при перемешивании вводят 30мл (0,5ММ I₁) 0,028% спиртового раствора суперсенситизатора II₁ (II, Z = бензтиазол) 0,5ММ I₁ и после 15-минутного выстаивания поливают на пленку. Далее по примеру 1₁.

Пример 1₃

В третью порцию эмульсии при перемешивании вводят 20мл (1ММ I₁) 0,18% водного раствора суперсенситизатора III₁ (III, Z-I-этилбензимидазол, n = 1, m = 2, X = ClO₄) и после 15-минутного выстаивания поливают по примеру 1₁.

Пример 1₄

В четвертую порцию эмульсии вводят 30мл (0,5ММ I₁) суперсенситизатора II₁ и после 15-минутного выстаивания вводят 20мл 0,18% (1ММ I₁) раствора суперсенситизатора III₁. После 15-минутного выстаивания поливают на пленку. Далее по примеру 1₁.

Пример 2

Аналогично примеру 1 в 1л эмульсии вводят 225мл 0,075% (400ММ AgHal) водного раствора сенситизатора I₂ (I, Y = Y^I = S, B = Cl, B^I = 5 - CH₃, 6 - OCH₃, n = 3, /K⁺ / = H⁺ N⁺(C₂H₅)₃ и делят на 4 порции.

Пример 2₁

Аналогично примеру 1₁ первую порцию эмульсии поливают на стекло и далее по примеру 1₁.

Пример 2₂

Во вторую порцию эмульсии вводят 28мл 0,023% (0,5ММ I₂) спиртового раствора суперсенситизатора II₂ (II, Z = тиазолин) и далее по примеру 1₁.

Пример 2₃

В третью порцию эмульсии вводят 20мл 0,2% (1ММ I₂) водного раствора суперсенситизатора III₂ (III, Z = I-этилбензимидазол, n = 2, m = 0, X = CH₃C₆H₄SO₃⁻) и далее по примеру 1₁.

Пример 2₄

В четвертую порцию эмульсии аналогично примеру 1₄ последовательно вводят 28мл 0,023% (0,5ММ I₂) спиртового раствора суперсенситизатора II₂ и 20мл 0,2% водного раствора суперсенситизатора III₂ и далее по примеру 1₁.

Пример 3

Аналогично примеру 1 в 1л расплавленной эмульсии №2, содержащей стабилизатор - 5-метил-7-оксид-1,3,4-триазаиндолин вводят 90мл 0,075% (200ММ AgHal) водного раствора сенситизатора I₃ (Y = Y^I = Se, B = OCH₃, B^I = CH₃, n = 4, /K⁺ / = H⁺ N⁺C₅H₅ и делят на 4 порции.

Пример 3₁

Аналогично примеру 1₁ первую порцию эмульсии №2 поливают на стекло и далее по примеру 1₁, но используя проявитель №1. Состав проявителя: метол - 1г, Na₂SO₃ (б/в) - 26г, гидрохин - 26г, Na₂CO₃ (б/в) - 20г, KBr - 1г, вода - до 1л.

Пример 3₂

Во вторую порцию эмульсии №2 вводят 6мл 0,023% (0,3ММ I₃) спиртового раствора суперсенситизатора II₃ (II, Z = бензселеназол) и далее по примерам 1₁ и 3₁.

Пример 3₃

В третью порцию эмульсии №2 вводят 8мл 0,25% (1ММ I₃) водного раствора суперсенситизатора III₃ (III, Z = 1-этил-2-метил-5-хлорбензимидазол, n = 2, m = 0, X = CH₃C₆H₄SO₃⁻) и далее по примерам 1₁ и 3₁.

Пример 3₄

В четвертую порцию эмульсии №2 последовательно вводят 6мл (0,3ММ I₃) 0,023% раствора II₃ и 8мл (1ММ I₃) 0,25% раствор суперсенситизатора III₃. Далее по примерам 1₁ и 3₁.

Пример 4

1,5л расплавленной эмульсии №2 делят на 6 частей по 250мл.

Пример 4₁

В первую порцию эмульсии вводят 24мл 0,07% (200ММ AgHal) спиртового раствора сенситизатора

I₄ (I, Y = Y^I = 0, B₁ = Cl, B₂ = 5,6 - CH₃, n = 3, /K⁺ / = H⁺ N⁺(C₂H₅)₃). Далее по примерам 1₁ и 3₁.

Пример 4₂

Во вторую порцию эмульсии из одной емкости вводят 24мл 0,07% (200ММ AgHal) спиртового раствора сенситизатора I₄ и 6мл 0,023% (0,3ММ I₄) спиртового раствора суперсенситизатора II₄ (II, Z = пиридин-2). Далее по примерам 1₁ и 3₁.

Пример 4₃

В третью порцию эмульсии вводят 24мл 0,07% (200ММ AgHal) спиртового раствора сенситизатора I₄ и затем аналогично примеру I₂ вводят 8мл 0,20% (1ММ I₄) спиртового раствора суперсенситизатора III₄ (III, Z = 2,3,5-триметилпиразолий, m = 0, n = 1, X = CH₃C₆H₄SO₃⁻). Далее по примерам 1₁ и 2₁.

Пример 4₄

В четвертую порцию эмульсии аналогично примеру 4₂ вводят из одной емкости 24мл 0,07% (200ММ AgHal) раствора сенситизатора I₄ и 6мл 0,023% (0,3ММ I₄) раствора суперсенситизатора II₄ и затем 8мл 0,20% (1ММ I₄) спиртового раствора суперсенситизатора III₄. Далее по примерам 1₁ и 3₁.

Пример 4₅

В пятую порцию эмульсии аналогично примеру 4₄ вводят из одной емкости растворы сенситизатора I₄ и суперсенситизатора II₄ и затем 16мл 0,20% (1ММ I₄) водного раствора суперсенситизатора III₄.

Далее по примерам 1₁ и 3₁.

Пример 4₆

В шестую порцию эмульсии аналогично примеру 2₄ вводят раствор суперсенситизатора I₄ и затем из одной емкости раствора сенситизатора I₄ и суперсенситизатора II₄. Далее по примерам 1₁ и 2₁.

Пример 5

Аналогично примеру 1 в 1л расплавленной эмульсии №3, содержащей стабилизатор - 5-метил-7-окси-1,3,4-триазаиндолин вводят 400мл 0,035% (500М/М AgHal) водного раствора сенситизатора I₅ (I, Y =

Y^I=S, n = 3, B=B^I=5 - OCH₃, /K⁺ / = H⁺N⁺(C₂H₅)₃) и делят на 4 порции.

Пример 5₁

Первую порцию эмульсии поливают на пленку и далее аналогично примеру 1₁, но используя проявитель (УП-2).

Состав проявителя УП-2:

метол - 5г, Na₂SO₃ (б/в) - 40г, гидрохинон - 6г, Na₂CO₃ (б/в) -31г, KBr - 4,0, вода - до 1л.

Пример 5₂

Во 2-ую порцию эмульсии вводят 12мл 0,035% (0,3М/М I₅) спиртового раствора суперсенситизатора II₅ (Z = бензоксазол) и далее по примерам 1₁ и 5₁.

Пример 5₃

В третью порцию эмульсии вводят 12мл 0,13% (1М/М I₅) спиртового раствора суперсенситизатора III₅ (III, Z = 1-метилимидазол, m = 0, n = 2, X = Br⁻) и далее по примерам 1₁ и 5₁.

Пример 5₄

В четвертую порцию эмульсии, аналогично I₄, вводят 12мл 0,035% (0,3М/М I₅) спиртового раствора суперсенситизатора II₅ и 12мл 0,13% (1М/М I₅) спиртового раствора суперсенситизатора III₅ и далее по примерам 1₁ и 5₁.

Пример 6

Аналогично примеру 1 в 1л расплавленной эмульсии №4 вводят 200мл 0,070% (600М/М AgHal) водного

раствора сенситизатора I₆ (I, Y = Y^I = S, B = 5 - OCH₃, B^I = 5 - Cl, n = 3, /K⁺ / = H⁺N⁺(C₂H₅)₃) и делят на 4 порции.

Пример 6₁

Первую порцию эмульсии поливают на пластинки и далее по примеру 1₁, используя проявитель Д-76/2.

Состав проявителя:

Na₂SO₃ - 100г, гидрохинон - 5г, Na₂B₄O₇ · 10H₂O - 2г, бензтриазол - 0,2г, фенидон - 0,2г, вода - до 1л.

Пример 6₂

Во вторую порцию эмульсии вводят 75мл 0,023% (0,5М/М I₆) спиртового раствора суперсенситизатора II₂ (II, Z = тиазолин) и далее по примерам 1₁ и 5₁.

Пример 6₃

В 3-ю порцию эмульсии вводят 50мл 0,2% (1М/М I₆) раствора суперсенситизатора III₂ (III, Z = 1-этилбензимидазол, m = 0, n = 2, X = CH₃C₆H₄SO₃⁻) и далее по примерам 1₁ и 5₁.

Пример 6₄

В 4-ю порцию эмульсии аналогично I₄ вводят 75мл 0,023% (0,5М/М I₆) спиртового раствора суперсенситизатора II₂ и 50мл 0,20% (1М/М I₆) водного раствора суперсенситизатора III₂ и далее по примерам 1₁ и 5₁.

Пример 7

Аналогично примеру 1 в 1л расплавленной эмульсии №4 вводят 200мл 0,075% (600М/М AgHal) водного раствора сенситизатора I₇ (I, Y = Y^I = S, n = 3, B = 5 - OCH₃, B^I = 4,5 - бензогруппа, /K⁺ / = Na⁺) и делят на 4 порции.

Пример 7₁

Первую порцию эмульсии поливают на пластинки и далее по примеру 1₁ и 6₁.

Пример 7₂

Во вторую порцию эмульсии вводят 75мл 0,035% (0,5М/М I₇) спиртового раствора суперсенситизатора II₆ (II, Z = 1-этил-5,6-дихлор-бензимидазол) и далее по примерам 1₁ и 6₁.

Пример 7₃

В третью порцию эмульсии вводят 100мл 0,2% (2М/М I₇) спиртового раствора суперсенситизатора – III₆ (III, Z = 2-метилпиридиний, m = 0, n = 3, X = Br⁻). Далее по примерам 1₁ и 6₁.

Пример 7₄

В четвертую порцию эмульсии аналогично I₄ вводят 75мл 0,03% спиртового (0,5М/М I₇) раствора суперсенситизатора II₆ и 100 на 0,22% (2М/М I₇) спиртового раствора суперсенситизатора III₆, далее по примерам 1₁ и 6₁.

Из таблицы 2 следует, что светочувствительность фотослоев, сенситизированных красителями строения I при использовании композиции суперсенситизаторов II + III увеличивается в большей степени, чем при применении II или III индивидуально (на 40 - 60% против 10 - 30%). В случае AgCl-амульсии (№5) композиция II + III также обуславливает больший рост светочувствительности (в 3 раза), чем II и III индивидуально (в 1,2 и 2,3 раза).

Таблица 2

№№ эмульсии	№№ примеров	Композиция			S ^x _{0,85} б/	ЖС-18	γ	D ₀
		I	II	III				
1	1 ₁	I ₁	-	-	100 ^x	2,5	4,1	0,12
	1 ₂	I ₂	II ₁	-	120	5,0	3,8	0,16
	1 ₃	I ₁	-	III ₁	140	6,0	3,0	0,18

	1 ₄	I ₁	II ₁	III ₁	160	10	3,2	0,18
1	2 ₁	I ₂	-	-	100 ^{x)}	3,0	4,0	0,13
	2 ₂	I ₂	II ₂	-	110	4,5	3,9	0,16
	2 ₃	I ₂	-	III ₂	130	6,2	3,3	0,20
	2 ₄	I ₂	II ₂	III ₂	150	9,0	3,4	0,22
2	3 ₁	I ₃	-	-	100 ^{x)}	3,0	2,2	0,15
	3 ₂	I ₃	II ₃	-	130	5,0	2,1	0,14
	3 ₃	I ₃	-	III ₃	120	4,5	2,0	0,18
	3 ₄	I ₃	II ₃	III ₃	140	8,0	1,9	0,20
2	4 ₁	I ₄	-	-	100 ^{x)}	3,0	2,0	0,12
	4 ₂	I ₄	II ₄	-	115	4,0	1,8	0,13
	4 ₃	I ₄	-	III ₄	130	4,5	1,7	0,15
	4 ₄	I ₄	II ₄	III ₄	150	6,0	1,9	0,14
	4 ₅	I ₄	II ₄	III ₄	160	5,0	1,8	0,16
	4 ₆	I ₄	II ₄	III ₄	140	5,5	1,7	0,18
3	5 ₁	I ₅	-	-	100 ^{x)}	-	3,8	0,10
	5 ₂	I ₅	II ₅	-	110	-	3,6	0,10
	5 ₃	I ₅	-	III ₅	150	-	3,2	0,14
	5 ₄	I ₅	II ₅	III ₅	170	-	3,3	0,11
4	6 ₁	I ₆	-	-	100 ^{x)}	-	0,84	0,01
	6 ₂	I ₆	II ₂	-	120	-	0,80	0,02
	6 ₃	I ₆	-	III ₂	230	-	0,84	0,03
	6 ₄	I ₆	II ₂	III ₂	300	-	0,82	0,02
4	7 ₁	I ₇	-	-	100 ^{x)}	-	0,91	0,01
	7 ₂	I ₇	II ₆	-	130	-	0,93	0,02
	7 ₃	I ₇	-	III ₆	200	-	0,90	0,02
	7 ₄	I ₇	II ₆	III ₆	250	-	0,91	0,02

^{x)} Значения S_{0,85} - в условных единицах