

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 88111193.4

51 Int. Cl.4: **G03C 1/30**

22 Anmeldetag: 13.07.88

30 Priorität: 25.07.87 DE 3724672

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.02.89 Patentblatt 89/05

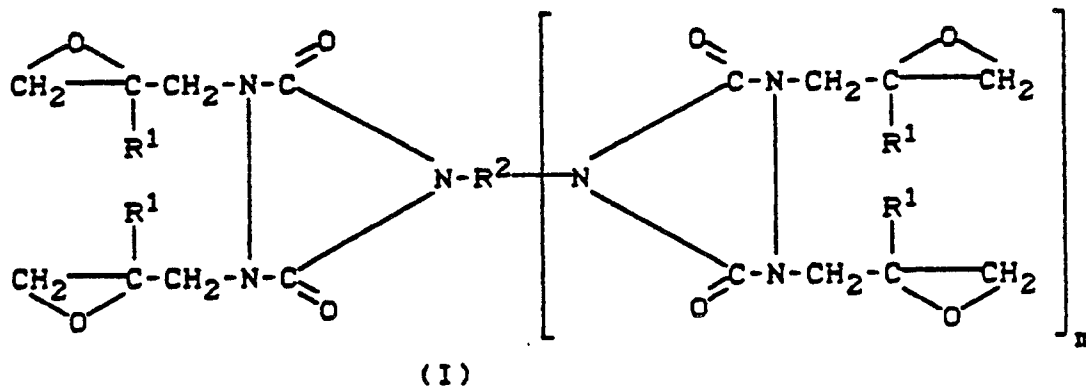
64 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1(DE)

72 Erfinder: **Helling, Günter, Dr.**
In der Hildscheid 16
D-5068 Odenthal(DE)
Erfinder: **Sobel, Johannes, Dr.**
Willi-Baumeister-Strasse 9
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Himmelmann, Wolfgang, Dr.**
Im Ziegelfeld 7
D-5090 Leverkusen 3(DE)
Erfinder: **Merten, Rudolf, Dr.**
Berta-von-Suttner-Strasse 55
D-5090 Leverkusen(DE)
Erfinder: **Rottmaler, Ludwig**
Bergstrasse 85
D-5068 Odenthal(DE)

54 **Fotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

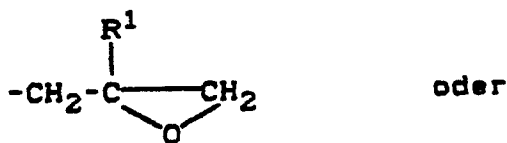
57 Fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer ein proteinartiges Bindemittel enthaltenden Schicht, bei dem das proteinartige Bindemittel mit einer Verbindung der Formel I,



EP 0 301 313 A2

worin
 R¹ Wasserstoff oder Methyl, vorzugsweise Wasserstoff,
 m die Zahl 0 oder 1
 bedeuten, und

R² für den Fall, daß m 0 ist, den Rest



einen einwertigen, unsubstituierten oder substituierten linearen oder verzweigten, aliphatischen C₁-C₁₈-, einen einwertigen, unsubstituierten oder substituierten cycloaliphatischen C₅-C₆-, einen einwertigen, unsubstituierten oder substituierten aliphatisch-aromatischen C₇-C₁₀- oder einen einwertigen unsubstituierten oder substituierten aromatischen C₆-C₁₀-Rest darstellt

R² für den Fall, daß m = 1 ist, einen zweiwertigen unsubstituierten oder substituierten, linearen oder verzweigten aliphatischen C₂-C₁₈-, einen zweiwertigen, unsubstituierten oder substituierten cycloaliphatischen C₅-C₁₂-, einen zweiwertigen, unsubstituierten oder substituierten aliphatisch-aromatischen C₇-C₁₀- oder einen zweiwertigen, unsubstituierten oder substituierten aromatischen C₆-C₁₀-Rest bedeutet, gehärtet ist, zeichnet sich durch deutlich verbesserte mechanische Eigenschaften wie hohe Schichtschmelzpunkte und hohe Naßkratzfestigkeit bei gleichzeitig kurzen Lagerzeiten aus, ohne daß die fotografischen Eigenschaften negativ beeinflußt werden.

Fotografisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial, bei dem die proteinartige Bindemittel enthaltenden Schichten durch heterocyclische Epoxidverbindungen gehärtet werden.

Die mechanische Festigkeit von nicht gehärteten Gelatineschichten reicht für die bei der praktischen Verarbeitung auftretenden Belastungen nicht aus. Gequollene Gelatineschichten sind äußerst empfindlich gegenüber mechanischen Verletzungen und Temperaturbelastungen, da der Schmelzpunkt von Gelatine (ca. 30 °C) sehr niedrig liegt. Um die mechanisch-physikalischen Eigenschaften zu verbessern, setzt man den Emulsionen Härtungsmittel zu, die mit der Gelatine unter Bildung von Querverbindungen zwischen den einzelnen Peptidketten reagieren. Dabei werden die Quellfähigkeit und die Trockenzeit verringert, die Schmelztemperatur und Naßfestigkeit erhöht, so daß gequollene Schichten gegen Beschädigungen widerstandsfähiger werden.

Als Härtungsmittel für Proteine und im besonderen für Gelatine sind bereits zahlreiche Substanzen beschrieben worden. Hierzu gehören beispielsweise Metallsalze wie Chrom-, Aluminium- oder Zirkonsalze, Aldehyde und halogenhaltige Aldehydverbindungen, insbesondere Formaldehyd, Dialdehyde und Mucochlorsäure, 1,2- und 1,4-Diketone wie Cyclohexandion-1,2 und Chinone sowie Chloride von 2-basischen organischen Säuren, die Anhydride von Tetracarbonsäuren, Verbindungen mit mehreren reaktionsfähigen Vinylgruppen wie Vinylsulfone, Acrylamide, Verbindungen mit mindestens zwei leichtspaltbaren, heterocyclischen 3-gliedrigen Ringen wie Ethylenoxid und Ethylenimin, multifunktionelle Methansulfonsäureester und Bis- α -chloracrylamidverbindungen.

In neuerer Zeit wurden hochmolekulare Härtungsmittel, wie Polyacrolein bzw. seine Derivate oder Mitschpolymerisate sowie Alginsäurederivate bekannt, die speziell als schichtbegrenzte Härtungsmittel Verwendung finden.

Die Verwendung der genannten Verbindungen für fotografische Zwecke ist jedoch mit einer Reihe schwerwiegender Nachteile verbunden. Einige dieser Verbindungen sind fotografisch aktiv und sind deshalb zur Härtung fotografischer Materialien ungeeignet, andere beeinflussen die physikalischen Eigenschaften, wie die Brüchigkeit der Gelatineschichten so nachteilig, daß sie nicht verwendet werden können. Andere wiederum verursachen Verfärbungen oder eine Änderung des pH-Wertes während der Härtungsreaktion. Darüber hinaus ist es für die Härtung fotografischer Schichten besonders wichtig, daß die Härtung möglichst kurze Zeit nach dem Auftrocknen ihr Maximum erreicht, damit nicht, wie beispielsweise im Falle der Mucochlorsäure oder des Formaldehyds, die Durchlässigkeit des zu härtenden Materials für die Entwicklerlösung fortlaufend ändert.

Es ist weiter bekannt, Trichlortriazin, Hydroxydichlortriazin und Dichloraminotriazine als Härtungsmittel zu verwenden. Nachteilig sind hierbei der verhältnismäßig hohe Dampfdruck und die Abspaltung von Salzsäure während der Härtung. Wasserlösliche Derivate, die Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen enthalten und die durch Umsetzung von Cyanurchlorid mit einem Mol Aminoalkyl- oder Diaminoaryl-sulfonsäure oder -Carbonsäure erhalten werden, zeigen diese Nachteile nicht und sind deshalb in neuerer Zeit als Härtungsmittel vorgeschlagen worden. Ihre praktische Verwendbarkeit ist jedoch begrenzt, da sie sich infolge ihrer guten Löslichkeit beim Stehen in wäßrigen Lösungen zersetzen und dadurch ihre Wirksamkeit schnell einbüßen.

Es ist schließlich bei einem Härtungsmittel für fotografische, gelatinehaltige Schichten sowohl aus Herstellungs- als auch aus Verarbeitungsgründen von größter Bedeutung, daß auch das Einsetzen der Vernetzungsreaktion in gewissen Grenzen bestimmbar ist, beispielsweise durch Wahl der Trocknungstemperatur oder durch Wahl des pH-Wertes.

Als Härtungsmittel für fotografische Gelatineschichten bekannt sind auch Verbindungen mit zwei oder mehreren Acrylsäureamidogruppen im Molekül, N,N',N''-Trisacryloylhydrotriazin oder Methylenbisacrylamid.

Die Härtung der Verbindungen ist nach einiger Zeit zwar gut, jedoch sind die Verbindungen in Wasser schwer löslich, was innerhalb der Schicht zu Ungleichmäßigkeiten in der Härtung führen kann.

Besondere Probleme ergeben sich bei der in zunehmendem Maße gebrauchten Schnellverarbeitung fotografischer, insbesondere farbfotografischer Materialien, die gesteigerte Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften und das Quellverhalten der Materialien stellt. Dazu kommen die Schwierigkeiten, die sich aus der Notwendigkeit, immer dünnere fotografische Schichten herzustellen, ergeben. Man hat versucht, solche Probleme durch Anwendung verschiedenartiger Härtungsmittel zu lösen. Die bekannten Härtungsmittel haben dabei aber entweder neue Schwierigkeiten verursacht oder sich einfach als ungeeignet erwiesen.

Dazu zählen die zahlreichen bekannten Vinylsulfongruppen enthaltenden Härtungsmittel, von denen Divinylsulfon (DE-B 872 153) zu den am längsten bekannten gehört.

Weiter sind durch die DE-B 1 100 942 aromatische Vinylsulfonverbindungen und durch die DE-A 1 147 733 Stickstoff oder Sauerstoff als Heteroatome enthaltende heterocyclische Vinylsulfonverbindungen bekannt geworden. Schließlich beschreibt die DE-B 1 808 685 und die DE-A 2 348 194 Bis-vinylsulfonylalkylverbindungen als Härtungsmittel.

Die bekannten Vinylsulfonverbindungen haben sich als Härtungsmittel in mehrfacher Hinsicht als nachteilig erwiesen. Sie sind entweder nicht hinreichend wasserlöslich und machen besondere Maßnahmen erforderlich, um ihre Anwendung in fotografischen Gelatineschichten zu ermöglichen, oder sie beeinflussen das Trocknungsverhalten der Schichten in nachteiliger Weise. Besonders nachteilig hat sich erwiesen, daß diese Verbindungen die Viskosität der Gießlösung so erhöhen, daß der Beguss erheblich gestört wird.

Weiterhin sind als Vernetzungsmittel für fotografische gelatinehaltige Materialien Bis- und Polyethylenoxidverbindungen von aliphatischen Ethern, Estern und Aminen bekannt. Sie sind hinsichtlich Toxizität in vielen Fällen nicht einsetzbar. Man ging daher auf weniger giftige Verbindungen über wie Di- und Triglycidether von Triazin- oder Isocyanurat-Verbindungen oder sogar von Siliciumverbindungen (DE-A 1 085 663).

Auch die Anwendung von Bis- und Trisethylenoxidverbindungen bei Bindemitteln aus einer Kombination von Gelatine und wasserlöslichen Celluloseverbindungen wie Celluloseetherphthalat oder Cellulosesulfat zur Vernetzung ist bekannt (US-A 3 189 459).

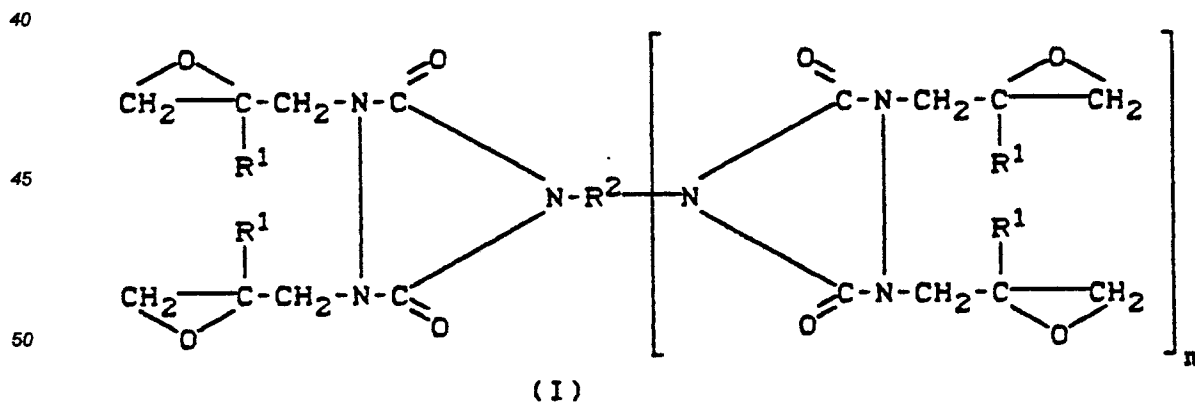
Diesen Verbindungen ist gemeinsam, daß sie die Gießlösungen der gelatinehaltigen und halogensilberhaltigen Dispersionen nicht vernetzen, d.h. die Viskosität der Gießlösungen während des Begusses nicht erhöhen. Erst nach dem Eintrocknen werden die Gelatineschichten vernetzt. Vorteilhaft ist auch, daß sie gegenüber den Farbkupplern inert sind.

Nachteilig ist der schnelle Abbau der Vernetzungsbindungen in alkalischen Bädern bei Temperaturen oberhalb von 30° C, wie sie bei der fotografischen Schnellverarbeitung benutzt werden. Als Nachteil hat sich auch erwiesen, daß die Härtungswirkung mit dem zunehmenden Abstand der Epoxidgruppen im Molekül abnimmt. Die Naßkratzfestigkeit einer mit Diglycidether gehärteten Gelatineschicht ist größer als die der mit Bis(epoxypropyl)ethylenglykolether gehärteten Schicht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial zu entwickeln, bei dem die proteinartige Bindemittel enthaltenden Schichten durch ein Härtungsmittel derart gehärtet werden können, daß Störungen während des Gießprozesses nicht auftreten. Nachteilig wirken in diesem Zusammenhang Viskositäts erhöhungen, die durch vorzeitiges Vernetzen der proteinartigen Bindemittel verursacht werden. Weiterhin dürfen weder die fotografischen Eigenschaften negativ beeinflußt werden noch bei der späteren Verarbeitung der Materialien in fotografischen Bädern Schwierigkeiten entstehen. Es werden Eigenschaften wie hoher Schicht schmelzpunkt, geringe Quelfähigkeit und hohe Naßkratzfestigkeit der fotografischen Schichten angestrebt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Verwendung spezieller heterocyclischer Epoxidverbindungen gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer ein proteinartiges Bindemittel enthaltenden Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß das proteinartige Bindemittel mit einer Verbindung der Formel I,

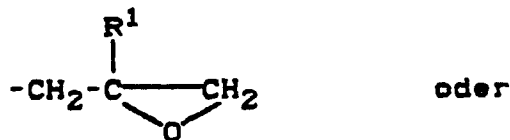


55 worin

R¹ Wasserstoff oder Methyl, vorzugsweise Wasserstoff,

m die Zahl 0 oder 1 und

R² für den Fall, daß m 0 ist, den Rest



5

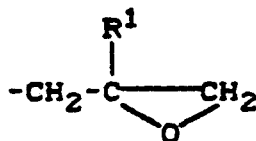
einen einwertigen, unsubstituierten oder substituierten linearen oder verzweigten aliphatischen C₁-C₁₈-, vorzugsweise C₁-C₁₂-, einen einwertigen, unsubstituierten oder substituierten cycloaliphatischen C₅-C₆-,
 10 einen einwertigen, unsubstituierten oder substituierten aliphatisch-aromatischen C₇-C₁₀- oder einen einwertigen, unsubstituierten oder substituierten aromatischen C₆-C₁₀-Rest, und für den Fall, daß m 1 ist, einen zweiwertigen unsubstituierten oder substituierten, linearen oder verzweigten aliphatischen C₂-C₁₈-, vorzugsweise C₂-C₁₂-, einen zweiwertigen unsubstituierten oder substituierten cycloaliphatischen C₅-C₁₂-, einen zweiwertigen unsubstituierten oder substituierten aliphatisch-aromatischen C₇-C₁₀- oder einen zweiwertigen
 15 substituierten oder unsubstituierten aromatischen C₆-C₁₀-Rest bedeutet wobei die vorgenannten ein- und zweiwertigen aliphatischen Reste R² durch ein bis drei Sauerstoffatome, die vorgenannten zweiwertigen cycloaliphatischen und zweiwertigen aromatischen Reste durch eine Alkylengruppe mit 1-3 C-Atomen oder durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein können, gehärtet ist.

Als Substituenten an R² kommen in Betracht: C₁-C₄-Alkoxy, CN, NO₂, C₁-C₄-Alkylmercapto, Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom, und im Falle der cycloaliphatischen und aromatischen Reste zusätzlich C₁-C₄-Alkyl.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen der Rest R² unsubstituiert ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen der Rest R² einen aliphatischen C₂-C₁₂-Rest, der durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, darstellt.

25 Unter den Verbindungen der Formel (I) mit m = 0 ist die Verbindung mit R² =



30

und R¹ = Wasserstoff, d.h. das N,N',N''-Triglycidyltriazolidin-3,5-dion ganz besonders bevorzugt.

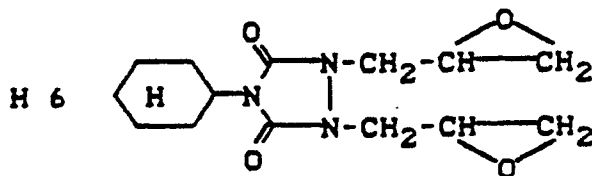
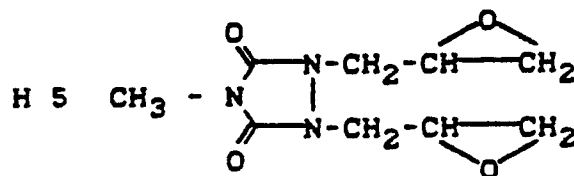
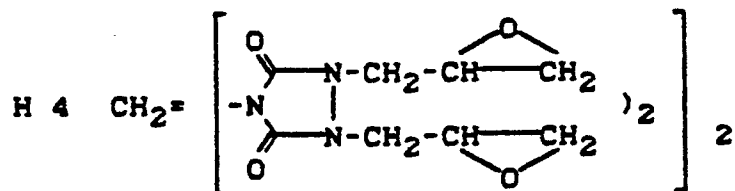
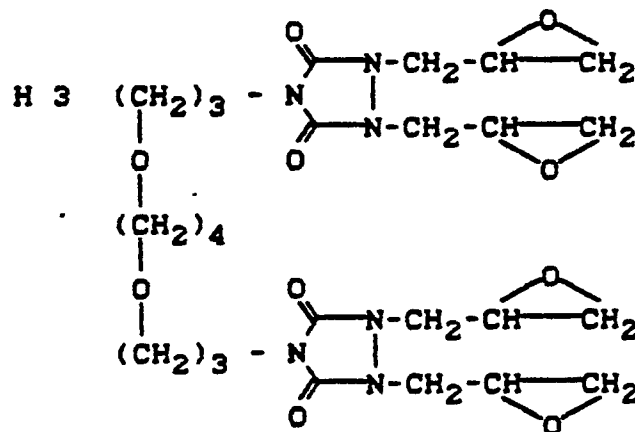
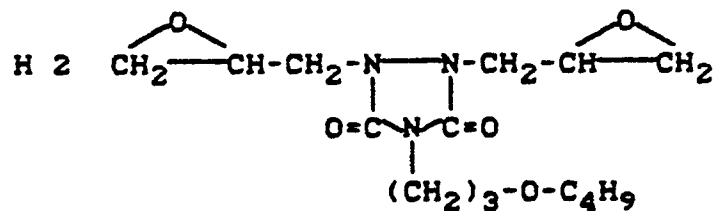
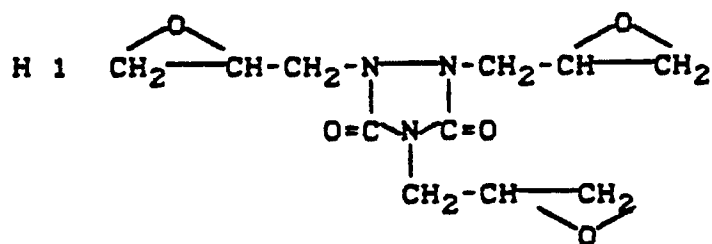
35 Beispiele erfindungsgemäß zu verwendender Verbindungen sind:

40

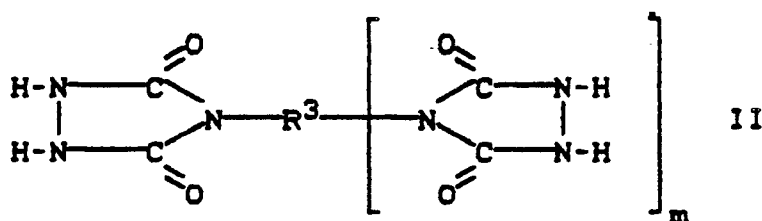
45

50

55



Die 1,2-Polyepoxide der Formel (I) können erhalten werden, indem man die bekannten Triazolidin-3,5-dione der Formel (II)



worin

m 0 oder 1 ist,

R³ für den Fall, daß m 0 ist, Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten, einwertigen aliphatischen C₁-C₁₈-, cycloaliphatischen C₅-C₆-, aliphatisch-aromatischen C₇-C₁₀- oder aromatischen C₆-C₁₀-Rest und für den Fall, daß m 1 ist, einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten aliphatischen C₂-C₁₈-, cycloaliphatischen C₅-C₁₂-, aliphatisch-aromatischen C₇-C₁₀- oder aromatischen C₆-C₁₀-Rest bedeutet, mit überschüssigem Epichlorhydrin oder β -Methylepichlorhydrin in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, z.B. Triethylamin, in an sich bekannter Weise bei 20-200 °C zum Triazolidin-3,5-dion-poly-chlorhydrin umsetzt und anschließend mit Chlorwasserstoff absplattendenden Mitteln wie wäßriger Natronlauge bei 20-120 °C behandelt.

Die Herstellung dieser Polyglycidylverbindungen ist z.B. in US-A-4 283 546 und US-A-4 467 099 näher beschrieben. Die erhaltenen Poly-glycidyl-triazolidin-3,5-dione besitzen Epoxidwerte von 0,2 bis 1,12, vorzugsweise von 0,6 bis 1,12.

Unter dem Epoxidwert wird die Anzahl an 1,2-Epoxidgruppen verstanden, die in 100 g Substanz enthalten ist. Die Bestimmung erfolgt durch Titration mit Salzsäure, wobei ein Mol 1,2-Epoxidgruppen einem Mol Halogenwasserstoff äquivalent ist.

Die gemäß der Erfindung verwendeten Härtungsmittel können der Gießlösung einer herzustellenden Bindemittelschicht, z.B. einer fotografischen Schicht entweder einige Zeit oder unmittelbar vor dem Beguß, zweckmäßigerweise unter Verwendung geeigneter Dosierungseinrichtungen zugesetzt werden. Die Verbindungen können auch einer Übergußlösung zugesetzt werden, die nach Herstellung der eigentlichen Bindemittelschicht als Härtungsschicht auf diese aufgebracht wird. Der fertiggestellte Schichtaufbau kann auch durch eine Lösung der Härtungsmittel gezogen werden und erhält dadurch die notwendige Menge an Härtungsmittel zugeführt. Schließlich lassen sich bei Mehrschichtaufbauten, z.B. bei Colorfilmen und Colorpapier, die Vernetzer der Erfindung über die Zwischenschichten in den Gesamtaufbau einbringen.

Die erfindungsgemäßen Härtungsmittel werden im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Proteins, vorzugsweise der Gelatine in der Beschichtungslösung, angewandt. Der Zeitpunkt der Zugabe zu der Beschichtungslösung ist nicht kritisch; Silberhalogenidemulsionen wird man den Härter aber zweckmäßigerweise nach der chemischen Reifung zusetzen. pH-kontrollierende Verbindungen wie Bicarbonat oder Natriumacetat lassen sich zusammen mit den erfindungsgemäßen Härtungsmitteln anwenden.

Die erfindungsgemäßen Härtungsmittel können einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen, oder auch zusammen mit anderen bekannten Härtungsmitteln verwendet werden. Geeignete zusätzliche Härtungsmittel sind z.B. Formaldehyd, Glutaraldehyd und ähnliche Aldehydverbindungen, Diacetyl, Cyclopentadion und ähnliche Ketonverbindungen, Bis-(2-chlorethylharnstoff), 2-Hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die reaktives Halogen enthalten, wie in US-A-3 228 775, US-A-2 732 303, GB-A-974 723 und GB-A-1 167 207 beschrieben; Divinylsulfon, 5-Acetyl-1,3-diacryloylhexahydro-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die eine reaktive Olefinbindung enthalten, wie in US-A-3 635 718, US-A-3 232 763 und GB-A-994 869 beschrieben; N-Hydroxymethylphthalimid und andere N-Methylolverbindungen, wie in den US-A-2 732 316 und US-A-2 586 168 beschrieben; Isocyanate, wie in US-A-3 103 437 beschrieben; Aziridinverbindungen, wie in US-A-3 017 280 und US-A-2 983 611 beschrieben; Säurederivate, wie in US-A-2 725 294 und US-A-2 725 295 beschrieben; Verbindungen vom Carbodiimidtyp, wie in US-A-3 100 704 beschrieben; Carbamoylpyridiniumsalze wie in DE-A-22 25 230 und DE-A-24 39 551 beschrieben; Carbamoyloxypyridiniumverbindungen wie in DE-A-2 408 814 beschrieben, Verbindungen mit einer Phosphor-Halogen-Bindung wie in JP-A-113 929/83 beschrieben, N-Carbonyloximid-Verbindungen wie in JP-A- 43353/81 beschrieben, N-Sulfonyloxyimido-Verbindungen wie in US-A-4 111 926 beschrieben, Dihydrochinolinverbindungen wie in US-A 4 013 468 beschrieben, 2-Sulfonyloxypyridiniumsalze wie in JP-A-110 762/81 beschrieben, Formamidiniumsalze wie in EP-A-0 162 308 beschrieben, Verbindungen mit zwei oder mehr N-Acyloxyimino-Gruppen im Molekül wie in US-A-4 052 373 beschrieben, Epoxyverbindungen, wie in US-A-3 091 537 beschrieben; Verbindungen vom Isoxazoltyp, wie in US-A 3 321 313 und US-A-3 543 292 beschrieben; Halogenocarboxyaldehyde, wie Mucochlorsäure,

Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Dichlordioxan; und anorganische Härter, wie Chromalaun und Zirkonsulfat. Zusätzlich zu den obigen Härtungsmitteln können die erfindungsgemäßen Härtungsmittel zusammen mit Vorstufen der oben beschriebenen Verbindungen, wie mit Alkalimetallbisulfid-Aldehyd-Addukten, Methylolderivaten von Hydantoin und primären Fettnitroalkoholen, etc., verwendet werden. Wenn die erfindungsgemäßen Härtungsmittel zusammen mit anderen Härtern verwendet werden, kann die Menge an erfindungsgemäßen Härtungsmitteln je nach Bedarf, abhängig von dem Ziel und der Wirkung, ausgewählt werden.

Das Protein der gehärteten Bindemittelschicht gemäß vorliegender Erfindung dient in der Regel als Bindemittel für darin dispergierte reaktive oder nicht reaktive Substanzen, z.B. Farbstoffe oder Verbindungen, die beispielsweise bei Belichtung oder einer sich daran anschließenden Verarbeitung eine Veränderung erfahren und dabei eine bestimmte Wirksamkeit entfalten. Die erfindungsgemäß gehärteten Bindemittelschichten können beispielsweise in Form farbiger Überzüge vorliegen.

Das gehärtete Protein kann auch in fotografischen oder fotothermografischen ein- oder mehrschichtigen Aufzeichnungsmaterialien Verwendung finden, z.B. als Bindemittel für Silberhalogenid, Farbkuppler und sonstige fotografisch wirksame Substanzen.

Unter fotografischen Schichten sollen im vorliegenden Zusammenhang ganz allgemein Schichten verstanden werden, die im Rahmen fotografischer Aufzeichnungsmaterialien Anwendung finden, beispielsweise lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten, Schutzschichten, Filterschichten, Antihaloschichten, Rückschichten, Bildempfangsschichten oder ganz allgemein fotografische Hilfsschichten.

Als lichtempfindliche gelatinehaltige Emulsionsschichten, für deren Härtung die erfindungsgemäßen Härtungsmittel vorzüglich geeignet sind, seien beispielsweise solche Schichten genannt, die lichtempfindliche Substanzen, insbesondere Silberhalogenid, gegebenenfalls in spektral sensibilisierter Form enthalten. Solche Schichten sind üblicherweise in fotografischen Aufzeichnungsmaterialien für die verschiedensten fotografischen Schwarz-Weiß- oder Farbverfahren, wie Negativ-, Positiv-, Diffusionsübertragungs- oder Druckverfahren, enthalten. Als besonders vorteilhaft haben sich die erfindungsgemäßen Härtungsmittel für die Härtung fotografischer Schichtverbände erwiesen, die zur Durchführung farbfotografischer Prozesse bestimmt sind, z.B. solcher, die Farbkuppler oder andere farbgebende Verbindungen enthalten oder solcher, die zur Behandlung mit farbkupplerhaltigen Lösungen bestimmt sind.

Die Wirkung der erfindungsgemäßen Härtungsmittel wird durch die üblichen fotografischen Zusätze nicht beeinträchtigt. Ebenso sind die Härtungsmittel indifferent gegenüber fotografisch wirksamen Substanzen, wie wasserlöslichen oder emulgierten wasserunlöslichen Farbkomponenten, Stabilisatoren, Sensibilisatoren und dergleichen. Sie üben ferner keinen nachteiligen Einfluß auf die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsion aus.

Das als lichtempfindlicher Bestandteil in dem lichtempfindlichen Silberhalogenid kann als Halogenid Chlorid, Bromid und Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. Beispielsweise kann der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 12 mol-% aus Iodid, zu 0 bis 50 mol-% aus Chlorid und zu 50 bis 100 mol-% aus Bromid bestehen. Es kann sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Im wesentlichen weisen sie eine Dicke von mehr als 0,2 µm auf. Das durchschnittliche Verhältnis von Durchmesser zu Dicke ist bevorzugt kleiner als 8:1, wobei gilt, daß der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Die Schichten können aber auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke größer als 8:1 ist. Zu verweisen ist auf Research Disclosure 22 534 (Januar 1983). Bei den Emulsionen kann es sich um heterodisperse oder auch um monodisperse Emulsionen handeln, die bevorzugt eine mittlere Korngröße von 0,3 µm bis 1,2 µm aufweisen. Die Silberhalogenidkörner können auch einen geschichteten Kornaufbau aufweisen. Die Emulsionen können außer dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenzotriazol oder Silberbehenat.

Die Emulsionen können in der üblichen Weise chemisch und oder spektral sensibilisiert sein; sie können auch durch geeignete Zusätze stabilisiert sein. Geeignete chemische Sensibilisatoren, spektrale Sensibilisierungsfarbstoffe und Stabilisatoren sind beispielsweise in Research Disclosure 17643 beschrieben; verwiesen wird insbesondere auf die Kapitel III, IV und VI.

Das erfindungsgemäß hauptsächlich verwendete Bindemittel ist ein proteinartiges Bindemittel, insbesondere Gelatine. Wesentliches Merkmal dieses Bindemittels ist die Anwesenheit von funktionellen Gruppen, mit denen die Vinylsulfonylgruppen des erfindungsgemäßen Härtungsmittels reagieren können, insbesondere Aminogruppen. Das proteinartige Bindemittel kann teilweise z.B. durch partielle Acylierung modifiziert sein oder durch andere natürliche oder synthetische Bindemittel ersetzt sein, solange eine ausreichende Reaktionsfähigkeit mit dem erfindungsgemäßen Härtungsmittel erhalten bleibt. Begußhilfsmittel und Weichmacher können verwendet werden. Verwiesen wird auf Research Disclosure 17 643, insbesondere

Kapitel IX, XI und XII.

Die Bindemittelschicht kann fotografisch inerte Teilchen anorganischer oder organischer Natur enthalten, z.B. als Mattierungsmittel oder als sogenannte Abstandshalter. Solche Teilchen können aus einem organischen Polymer bestehen. Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A-33 31 542, DE-A-34 24 893, sowie auf Research Disclosure 17 643, Kapitel XVI.

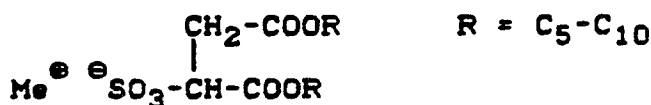
Zur Verbesserung des Begusses werden den Schichten Netzmittel - bevorzugt anionische Netzmittel - zugesetzt. Darunter versteht man oberflächenaktive Verbindungen mit $-\text{SO}_3^\ominus$, $-\text{OSO}_3^\ominus$ und $-\text{COO}^\ominus$ Gruppen. Es werden Alkylsulfonate



Alkylsulfate



Bernsteinsäureester-sulfonate



Alkylmethyltaurin, Mono- und Dialkyl-naphthalinsulfonate und Perfluoralkylsulfonate verwendet.

Als Kationen $\text{Me}^\oplus$ kommen z.B. $\text{Li}^\oplus$, $\text{Na}^\oplus$, $\text{K}^\oplus$, $\text{NH}_4^\oplus$ und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^\oplus$ infrage.

Diese können in Kombination mit nichtionischen und amphoteren Netzmitteln eingesetzt werden.

Farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien enthalten üblicherweise mindestens je eine Silberhalogenidemulsionsschicht für die Aufzeichnung von Licht jedes der drei Spektralbereiche Rot, Grün und Blau. Zu diesem Zweck sind die lichtempfindlichen Schichten in bekannter Weise durch geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe spektral sensibilisiert. Blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten müssen nicht notwendigerweise einen Spektralsensibilisator enthalten, da für die Aufzeichnung von blauem Licht in vielen Fällen die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreicht.

Jede der genannten lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder in bekannter Weise, z.B. bei der sogenannten Doppelschichtanordnung, auch zwei oder auch mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Üblicherweise sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger näher angeordnet als grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen grünempfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten eine nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet. Es sind aber auch andere Anordnungen denkbar. Zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit ist in der Regel eine nicht lichtempfindliche Zwischenschicht angeordnet, die Mittel zur Unterbindung der Fehldiffusion von Entwickleroxidsprodukten enthalten kann. Falls mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit vorhanden sind, können diese einander unmittelbar benachbart sein oder so angeordnet sein, daß sich zwischen ihnen eine lichtempfindliche Schicht mit anderer Spektralempfindlichkeit befindet (DE-A-1 958 709, DE-A-2 530 645, DE-A-2 622 922).

Farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien zur Herstellung mehrfarbiger Bilder enthalten üblicherweise in räumlicher und spektraler Zuordnung zu den Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit farbgebende Verbindungen, z.B. Farbkuppler, zur Erzeugung der unterschiedlichen Teilfarbenbilder Cyan, Purpur und Gelb.

Unter räumlicher Zuordnung ist dabei zu verstehen, daß der Farbkuppler sich in einer solchen räumlichen Beziehung zu der Silberhalogenidemulsionsschicht befindet, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bildgemäße Übereinstimmung zwischen dem bei der Entwicklung gebildeten Silberbild und dem aus dem Farbkuppler erzeugten Farbbild zuläßt. Dies wird in der Regel dadurch erreicht, daß der Farbkuppler in der Silberhalogenidemulsionsschicht selbst enthalten ist oder in einer hierzu benachbarten gegebenenfalls nichtlichtempfindlichen Bindemittelschicht.

Unter spektraler Zuordnung ist zu verstehen, daß die Spektralempfindlichkeit jeder der lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten und die Farbe des aus dem jeweils räumlich zugeordneten Farbkuppler erzeugten Teilfarbenbildes in einer bestimmten Beziehung zueinander stehen, wobei jeder der Spektralempfindlichkeiten (Rot, Grün, Blau) eine andere Farbe des betreffenden Teilfarbenbildes (im

allgemeinen z.B. die Farben Cyan, Purpur bzw. Gelb in dieser Reihenfolge) zugeordnet ist.

Jeder der unterschiedlich spektral sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschichten kann ein oder können auch mehrere Farbkuppler zugeordnet sein. Wenn mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit vorhanden sind, kann jede von ihnen einen Farbkuppler enthalten, wobei
 5 diese Farbkuppler nicht notwendigerweise identisch zu sein brauchen. Sie sollen lediglich bei der Farbentwicklung wenigstens annähernd die gleiche Farbe ergeben, normalerweise eine Farbe, die komplementär ist zu der Farbe des Lichtes, für das die betreffenden Silberhalogenidemulsionsschichten überwiegend empfindlich sind.

Rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist folglich bei bevorzugten Ausführungsformen
 10 mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel ein Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp. Grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes zugeordnet, wobei üblicherweise Farbkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder des Pyrazoloazols Verwendung finden. Blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten schließlich ist mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des gelben
 15 Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel ein Farbkuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung. Farbkuppler dieser Art sind in großer Zahl bekannt und in einer Vielzahl von Patentschriften beschrieben.

Beispielhaft sei hier auf die Veröffentlichungen "Farkuppler" von W. PELZ in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band III, Seite 111 (1961), und von K. VENKATARAMAN in "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. 4, 341 bis 387, Academic Press (1971), verwiesen,
 20 sowie auf Research Disclosure 17 643, Kapitel VIII.

Bei den Farbkupplern kann es sich sowohl um übliche 4-Äquivalentkuppler handeln als auch um 2-Äquivalentkuppler, bei denen zur Farberzeugung eine geringere Menge Silberhalogenid erforderlich ist. 2-Äquivalentkuppler leiten sich bekanntlich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der
 25 Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind sowohl solche zu rechnen, die praktisch farblos sind, als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird. Letztere Kuppler können ebenfalls zusätzlich in den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten vorhanden sein und dort als Maskenkuppler zur Kompensierung der unerwünschten Nebendichten der Bildfarbstoffe dienen. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind aber auch die
 30 bekannten Weißkuppler zu rechnen, die jedoch bei Reaktion mit Farbentwickleroxidaionsprodukten keinen Farbstoff ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbentwickleroxidaionsprodukten in Freiheit gesetzt wird, und dabei entweder direkt, oder nachdem aus dem abgespaltenen Rest eine oder
 35 mehrere Gruppen abgespalten worden sind (z.B. DE-A-27 03 145, DE A-28 55 697, DE-A-31 05 026, DE-A-33 19 428), eine bestimmte erwünschte fotografische Wirksamkeit entfaltet, z.B. als Entwicklungsinhibitor oder -accelerator. Beispiele für solche 2-Äquivalentkuppler sind die bekannten DIR-Kuppler wie auch DAR- bzw. FAR-Kuppler. Der abgespaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, so daß bei der Reaktion mit Farbentwickleroxidaionsprodukten Kupplungsprodukte z.B. Farbstoffe erhalten werden können, die diffusionsfähig sind oder zumindest eine schwache bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen.
 40

Unter einer schwachen bzw. eingeschränkten Beweglichkeit ist eine Beweglichkeit zu verstehen, die so bemessen ist, daß die Konturen der bei der chromogenen Entwicklung gebildeten diskreten Farbstoffflecken verlaufen und ineinander verschmiert werden. Dieses Ausmaß der Beweglichkeit ist einerseits zu unterscheiden von dem üblichen Fall der völligen Unbeweglichkeit in fotografischen Schichten, der in der
 45 herkömmlichen fotografischen Aufzeichnungsmaterialien für die Farbkuppler bzw. die daraus hergestellten Farbstoffe angestrebt wird um eine möglichst hohe Schärfe zu erzielen, und andererseits von dem Fall der völligen Beweglichkeit der Farbstoffe, der beispielsweise bei Farbdiffusionsverfahren angestrebt wird. Die letztgenannten Farbstoffe verfügen meist über mindestens eine Gruppe, die sie im alkalischen Medium löslich macht. Das Ausmaß der erfindungsgemäß angestrebten schwachen Beweglichkeit kann gesteuert
 50 werden durch Variation von Substituenten um beispielsweise die Löslichkeit im organischen Medium des Ölbildners oder die Affinität zur Bindemittelmatrix in gezielter Weise zu beeinflussen.

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise beschrieben in DE-C-1 297 417, DE-A-24 07 569, DE-A-31 48 125, DE-A-32 17 200, DE-A-33 20 079, DE-A-33 24 932, DE-A-33 31 743, DE-A-33 40 376, EP-A-27 284, US-A-4 080 211. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von
 55 ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden.

Die Bindemittelschichten können Filter- und Antihalofarbstoffe enthalten, z.B. Oxonolfarbstoffe wie beschrieben in US-A-2 274 782, US-A-2 611 696, FR-A-1 290 430, GB-A 1 177 429, DE-A-1 572 256, DE-A-22

59 746, DE-A-23 21 470, US-A-3 984 246, Styrylfarbstoffe wie beschrieben in US-A-2 036 546, DE-B-1 014 430, DE-B-1-028 425, DE-B-1 112 801, DE-B-1 104 335, Azofarbstoffe wie beschrieben in DE-B-1 103 135, DE-B-1 182 067, GB-A-1 122 298, DE-A-1 547 646, Triphenylmethanfarbstoffe wie beschrieben in DE-B-1 008 114, Anthrachinonfarbstoffe wie beschrieben in US-A-2 865 752 oder Merocyanine wie beschrieben in GB-A-1 030 392 oder US-A-4 366 221. Verwiesen wird auch auf Research Disclosure 17 643, Kapitel VIII.

Die Bindemittelschichten können UV-Absorber enthalten, gegebenenfalls auch in hochmolekularer Form. Verwiesen wird auf DE-A-35 01 722, DE-A-35 05 423, DE-A-35 31 383, EP-A-0 027 242, EP-A-0 057 160, sowie auf Research Disclosure 17 643, Kapitel VIII und Research Disclosure 18 716, insbesondere Seite 650, linke Spalte.

Die Bindemittelschichten können Farbstoffstabilisatoren enthalten, wie beschrieben in DE-A-35 01 722, EP-A-0 011 051, EP-A-0 026 742, EP-A-0 069 070, EP-A-0 098 241, EP-A-0 114 028, EP-A-0 114 029, sowie Research Disclosure 17 643, Kapitel VII, insbesondere Abschnitt J.

Die Bindemittelschichten können optische Aufheller oder Weißtöner enthalten. Verwiesen wird beispielsweise auf Research Disclosure 17 643, Kapitel V.

Die Bindemittelschichten können sogenannte Scavenger-Verbindungen enthalten, d.h. Verbindungen die mit Entwickleroxidaionsprodukten zu reagieren und diese an der Diffusion in Nachbarschichten zu hindern vermögen. Verwiesen wird beispielsweise auf EP-A-0 098 072, EP-A-0 124 877, EP-A-0 069 070, US-A-4 366 226 und EP-A-0 125 522, sowie auf Research Disclosure 17 643, insbesondere Kapitel VII, Abschnitt I, Resarch Disclosure 17 842 (Februar 1979) und Research Disclosure 18 716 (November 1979) insbesondere Seite 650.

Die Zugabe der einzubringenden Verbindungen kann in der Weise erfolgen, daß zunächst von der betreffenden Verbindungen eine Lösung oder ein Dispergat hergestellt und dann der Gießlösung zugefügt wird. Das Lösungs- oder Dispergiermittel richtet sich nach den jeweiligen Bedarf. Hydrophobe Verbindungen können unter Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln, sogenannten Ölbildnern, in die Gießlösung eingebracht werden. Entsprechende Methoden sind beispielsweise beschrieben in US-A-2 322 027, DE-A-1 722 192 und EP-A-0 043 037. Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Gießlösung eingebracht werden. Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A-25 41 230, DE-A-25 41 274, DE-A-28 35 856, EP-A-0 014 921, EP-A-0 069 671, EP-A-0 130 115, US-A-4 291 113.

Die Bindemittelschichten können des weiteren Mittel enthalten, die mit Aldehyden, insbesondere mit Formaldehyd zu reagieren vermögen, sogenannte Aldehydentfernungsmittel, oder Verbindungen, die andere eingelagerte Verbindungen, insbesondere andere Farbkuppler gegen den schädlichen Einfluß von Aldehyden zu schützen vermögen. Zu solchen Aldehydentfernungsmitteln gehören beispielsweise N,N'-Ethylenharnstoff, 2,3-Dihydroxynaphthalin oder Dimedon. Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A-1 772 816.

Zur Verarbeitung wird das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial mit einer Farbentwicklerv Verbindung entwickelt. Als Farbentwicklerv Verbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethin- bzw. Indochinonfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farbentwicklerv Verbindungen sind aromatische mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine, wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-methylsulfonamidoethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-hydroxyethyl-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-Ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise beschrieben in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3106 (1951) und in G. Haist, Modern Photographie Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seite 545 ff.

Nach der Farbentwicklung wird das Material üblicherweise gebleicht und fixiert. Bleichung und Fixierung können getrennt voneinander oder auch zusammen durchgeführt werden. Als Bleichmittel können die üblichen Verbindungen verwendet werden, z.B. Fe^{3+} -Salze und Fe^{3+} -Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe usw. Besonders bevorzugt sind Eisen-III-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B. Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate.

Günstige Ergebnisse können erhalten werden bei Verwendung eines wäßrigen Schlußbades, das keinen oder nur wenig Formaldehyd enthält.

Beispiel 1

Zu 100 ml einer gießfertigen fotografischen Silberbromid-Gelatine-Emulsion, die 10 Gew.-% Gelatine
 5 enthielt, wurden bei pH 6,2 jeweils 0,16 Mol der erfindungsgemäßen Verbindungen, bezogen auf 1000 g
 Gelatine, in Form einer wäßrigen Lösung zugegeben.

Die Mischung wurde gut gerührt und mit einer üblichen Gießmaschine auf eine Cellulosetriacetatunter-
 lage gegossen und getrocknet.

Das Material wurde jeweils einen Tag bei 23° C und 3 Tage unter Tropenbedingungen 36° C/90 % rel.
 Feuchte gelagert und anschließend auf Vernetzung durch Bestimmung des Schichtschmelzpunktes, der
 10 Naßkratzfestigkeit und des Quellfaktors geprüft. Eine gut Vernetzung gibt sich durch einen hohen Schicht-
 schmelzpunkt, eine hohe Naßkratzfestigkeit und einen niedrigen Quellfaktor zu erkennen.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Für die einzelnen Bestimmungen
 wurden die nachstehend beschriebenen Methoden benutzt.

15

Schichtschmelzpunkt:

Der auf eine Unterlage vergossene Schichtverband wird zur Hälfte in Wasser getaucht, das kontinuier-
 lich bis 100° C erwärmt wird. Die Temperatur, bei der die Schicht von der Unterlage abläuft
 20 (Schlierenbildung), wird als Schicht-Schmelzpunkt bzw. Abschmelzpunkt bezeichnet. Nach diesem Meßver-
 fahren zeigen ungehärtete Proteinschichten in keinem Falle eine Schmelzpunkterhöhung. Der Schicht-
 Schmelzpunkt liegt unter diesen Bedingungen bei 30 bis 35° C.

Die Quellung wird nach 10 Minuten Behandlung eines Probestreifens in destilliertem Wasser bei 22° C
 gravimetrisch gemessen. Sie wird durch den Quellfaktor bezeichnet:

25

Schichtgewicht naß

= Quellfaktor

Schichtgewicht trocken

30

Zur Bestimmung der Naßkratzfestigkeit wird eine Metallspitze definierter Größe über die nasse Schicht
 geführt und mit zunehmendem Gewicht belastet. Die Naßkratzfestigkeit wird durch das Gewicht angegeben,
 bei dem die Spitze eine sichtbare Kratzspur auf der Schicht hinterläßt; ein hohes Gewicht entspricht einer
 35 hohen Naßkratzfestigkeit.

40

45

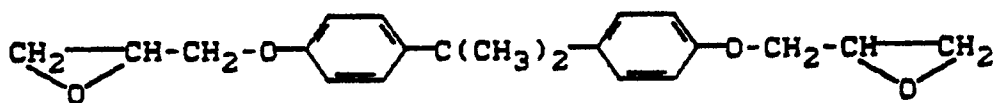
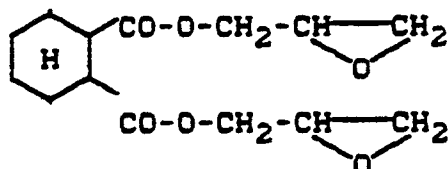
50

55

Tabelle 1

Härter	Lagerung 36 Std./			Lagerung 3 Tage/		
	57°C, 34 % rel. Feuchte	Schicht- Quell- Naßkratz- schmelz- faktor festigkeit punkt (N)		36°C, 30 % rel. Feuchte	Schicht- Quell- Naßkratz- schmelz- faktor festigkeit punkt (N)	
jeweils 0,16 Mol/kg Gelatine						
Verbindung H 1	100°C	2,5	4,90	100°C	2,1	>9,81
Vergleich VV1	40°C	-*	-*	100°C	4,0	0,98
Verbindung H 2	100°C	4,5	1,47	100°C	2,9	4,41
Vergleich VV2	100°C	7,8	<0,98	100°C	4,7	1,47
Verbindung H 4	100°C	3,2	1,96	100°C	2,2	>9,81

* Konsistenz der Probe nach Lagerung unter den oben angegebenen Bedingungen läßt keine Prüfung auf Quellfaktor und Naßkratzfestigkeit zu

VV1 Vergleichsverbindung 1**VV2 Vergleichsverbindung 2**

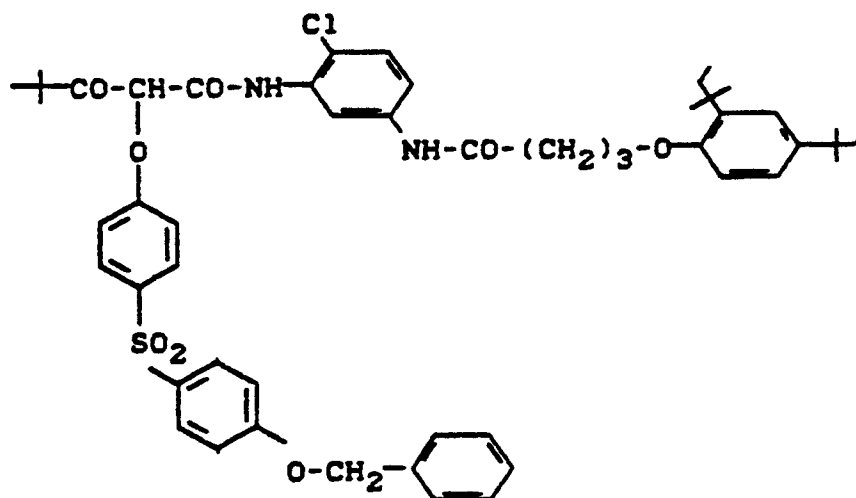
Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen H 1, H 2 und H 4 bereits nach 1,5-tägiger Lagerung kochfeste Schichten (Schichtschmelzpunkte über 100 °C) und hohe Naßkratzfestigkeiten hervorrufen im Gegensatz zu den Vergleichsverbindungen VV1 und VV2, die erst nach 3-tägiger Tropenlagerung eine gute Härtung zeigen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen wirken schneller und unterscheiden sich hierdurch wesentlich von den Vergleichsverbindungen. Die Gießlösungen können eine Stunde ohne Viskositätserhöhung stehen gelassen werden, ein Zeichen für die gewünschte geringe Reaktion der erfindungsgemäßen Verbindungen mit Gelatine in Lösung.

Die Schichten zeigten gegenüber der ungehärteten Schicht nach der Entwicklung und Fixierung keine gravierenden Unterschiede. Empfindlichkeit, Schleierwerte und die γ -Werte veränderten sich nicht. Die Härtungsmittel verhielten sich gegenüber der Halogensilberemulsion auch nach längerer Lagerung der Schichten inert.

Beispiel 2

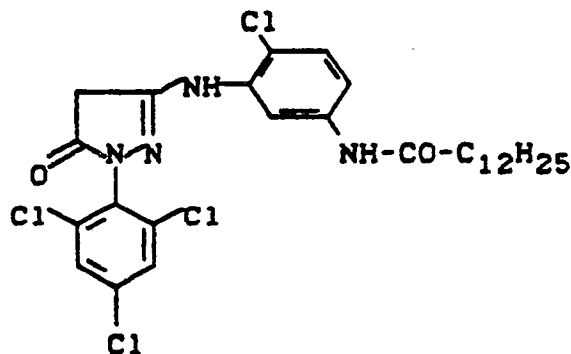
Ein Farbaufsichtsmaterial wurde hergestellt, indem auf eine mit Polyethylen kaschierte und mit einer Haftschrift versehene Papierunterlage nacheinander folgende Schichten aufgetragen wurden, wobei die Emulsionsschichten die üblichen Zusätze an Netzmittel, Stabilisatoren usw. aber kein Härtungsmittel enthielten.

1. Als Unterguß eine 4 μm dicke blauempfindliche Silberbromidemulsionsschicht, die pro kg Emulsion 25,4 g Silber (88 Mol-% AgBr, 12 Mol-% AgCl), 80 g Gelatine und 34 g der Gelbkomponente



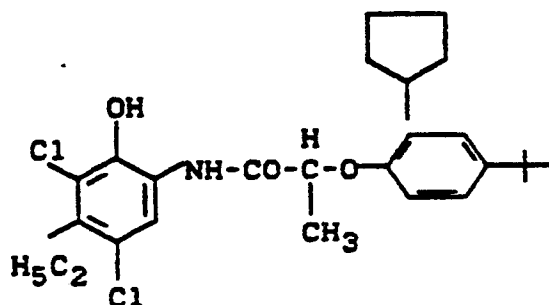
enthält,

2. als Zwischenschicht eine 1 μm Dicke Gelatineschicht,
 3. als Mittelguß eine 4 μm dicke grünempfindliche Silberchloridbromidemulsionsschicht, die pro kg Emulsion 22 g Silber (77 % AgCl, 23 % AgBr), 80 g Gelatine und 13 g der Purpurkomponente



enthält,

4. eine 1 μm dicke Zwischenschicht wie unter 2. angegeben,
 5. als Oberguß eine 4 μm dicke rotempfindliche Silberbromidemulsionsschicht, die pro kg Emulsion 23 g Silber (80 % AgCl, 20 % AgBr), 80 g Gelatine und 15,6 g der Blaugrünnkomponente



enthält,

6. eine 1 μm dicke Schutzschicht aus Gelatine.
 Den Gießlösungen wurde jeweils 0,08 Mol Härtungsmittel pro kg Gelatine zugesetzt. Der Schichtverband wurde 36 Stunden bei 75 °C mindestens 34 % rel. Luftfeuchtigkeit und 7 Tage bei 36 °C und 80 % rel. Luftfeuchtigkeit gelagert.
 Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 2

Härtermenge jeweils 0,08 Mol/kg Gelatine	Nach Lagerung 1,5 Tage/57° C, 34 % rel. Feuchte			Nach Lagerung 3 Tage/36° C, 90 % rel. Feuchte		
	SSP*	GF	NKF (N)	SSP*	GF	NKF (N)
Verbindung H 1	100° C	2,3	2,94	100° C	1,5	3,92
Vergleich H 2	100° C	2,1	3,34	100° C	1,6	3,92
Verbindung H 3	100° C	4,0	1,47	100° C	2,7	4,90
ohne Härter	40° C	—	—	40° C	—	—
GF = Quelfaktor in Wasser bei 22° C						
NKF = Naßkratzfestigkeit in einem handelsüblichen Colorentwickler bei 38° C						

*SSP = Schichtschmelzpunkt in Wasser

— = Konsistenz der Probe nach Lagerung unter den oben angegebenen Bedingungen läßt keine Prüfung auf Quelfaktor und Naßkratzfestigkeit zu

Aus der Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß die Colorschichten bei der Lagerung innerhalb kurzer Zeit hervorragende Schichteigenschaften zeigen. Die Naßkratzfestigkeit liegt mit 1,47 - 2,94 N in einer gut verwendbaren Höhe. Nach dem Lagern im Tropenschrank werden die endgültigen Vernetzungswerte erhalten.

Die fotografischen Eigenschaften weichen von den mit konventionellen Härtern gegossenen Proben nur unwesentlich ab.

Die Vernetzungswerte gelten für die Schichten nach der Verarbeitung in handelsüblichen Verarbeitungsbädern, die 38° C warm sind.

Das Härtungssystem verhält sich gegenüber den Emulsionen und den Farbkupplern inert.

Beispiel 3

Die Härtungswirkung ist auch in gelatinehaltigen fotografischen Schwarz-Weiß-Materialien hervorragend. Es wurde jeweils 5 g der Verbindungen H 1, H 3 und H 6 auf 100 g Gelatine eingesetzt. Die Gießlösungen enthielten 35 g Silberhalogenid. Die Härtungseigenschaften wurden nach Lagerung des Materials unter 4 verschiedenen Klimabedingungen geprüft.

Klimabedingung 1: 23° C, Feuchtigkeitsausschluß 2 Tage

Klimabedingung 2: 23° C, Feuchtigkeitsausschluß 7 Tage

Klimabedingung 3: 57° C, 34 % rel. Luftfeuchtigkeit 36 Stunden

Klimabedingung 4: 36° C, 90 % rel. Luftfeuchtigkeit 7 Tage.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 3

Verbindung	Klimabedingung 1			Klimabedingung 2			Klimabedingung 3		Klimabedingung 4	
	Schichtschmelzpunkt nach			Schichtschmelzpunkt nach						
	2 Tagen	GF	NKF(N)	7 Tagen	GF	NKF(N)	GF	NKF (N)	GF	NKF (N)
H 1	100° C	3,5	1,47	100° C	3,4	1,96	2,5	4,41	2,1	>9,81
H 3	100° C	5,3	0,98	100° C	3,4	1,47	3,2	1,96	2,3	8,33
H 4	100° C	4,9	0,49	100° C	3,2	1,96	3,8	4,90	2,2	>9,81

GF = Quelfaktor in Wasser bei 20° C

NKF = Naßkratzfestigkeit bei 50° C im Entwicklerbad gemessen.

Aus der Tabelle 3 ist zu ersehen, daß sich der Schmelzpunkt innerhalb weniger Tage auf 100° C erhöht. Die so gehärteten fotografischen Materialien sind daher schon nach kurzer Lagerzeit für eine

Verarbeitung bei 38-50 °C geeignet. Die fotografischen Eigenschaften wie Schleier, Empfindlichkeit und Gradation werden nicht verändert.

5 Beispiel 4

Auf polyethylenkaschierte Papierunterlagen, die mit einer Haftschrift versehen waren, wurden Proben einer fotografischen Papieremulsion, die 80 g Gelatine und 35 g Silberhalogenid pro Liter und jeweils 3 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Vernetzers enthielten, gegossen. Die üblichen Gießhilfsmittel wie Netzmittel, Stabilisatoren und optische Sensibilisatoren wurden den Emulsionsproben vorher zugesetzt. Die Schichtschmelzpunkte wurden direkt nach der Trocknung bestimmt.

Nach einer Lagerzeit des fotografischen Materials von 24 Stunden wurden die Schichtschmelzpunkte nach Durchlaufen eines 22 °C warmen fotografischen Entwicklerbades für Schwarz-Weiß-Materialien bestimmt.

Die Entwicklerlösung hatte die folgende Zusammensetzung:

- 6 g Metol
- 3 g Hydrochinon
- 30 g Natriumsulfit
- 25 g wasserfreie Soda
- 2 g Kaliumbromid
- Wasser bis 1 l.

Das Beispiel zeigt, daß die erfindungsgemäßen Härtungsmittel verhältnismäßig schnell vernetzen und die Vernetzung in der alkalischen Entwicklerlösung nicht wieder verringert sondern verstärkt wird.

Härter	Schmelzpunkt nach Trocknung	Schmelzpunkt nach Entwicklerbad	
		1 1/2	3 Min.
H 1	100 °C	100 °C	100 °C
H 3	100 °C	100 °C	100 °C
H 4	100 °C	100 °C	100 °C
H 5	50 °C	100 °C	100 °C

Beispiel 5

Auf polyethylenkaschierte Papierunterlagen, die mit einer Haftschrift versehen waren, wurden Proben einer fotografischen Papieremulsion, die 80 g Gelatine und 35 g Silberhalogenid pro Liter und jeweils 5 g Vernetzer auf 100 g Gelatine enthielten, gegossen. Die üblichen Gießhilfsmittel wie Netzmittel, Stabilisatoren und optische Sensibilisatoren wurden den Emulsionsproben vorher zugesetzt.

Nach einer Lagerzeit des fotografischen Materials von 7 Tagen bei 36 °C und einer Luftfeuchtigkeit von 80 % wurden die Schichtschmelzpunkte und die Naßkratzfestigkeit nach Durchlaufen eines fotografischen Entwicklerbades bei 20 °C, 38 °C und 50 °C bestimmt.

Die Entwicklerlösung entsprach der von Beispiel 4

Tabelle 4

Härter	Temperatur des Entwicklers									
	20 °C					38 °C				
	Schichtschmelzpunkt	Quellfaktor	Naßkratzfestigkeit (N)	Schichtschmelzpunkt	Quellfaktor	Naßkratzfestigkeit (N)	Schichtschmelzpunkt	Quellfaktor	Naßkratzfestigkeit (N)	Schichtschmelzpunkt
H 1	100 °C	2,1	>9,81	100 °C	2,5	>9,81	100 °C	2,5	>9,81	100 °C
H 4	100 °C	2,2	>9,81	100 °C	2,4	4,90	100 °C	2,5	>3,92	100 °C
VV1	100 °C	3,2	2,94	100 °C	3,5	<0,49	<50 °C	4-5	<0,49	<50 °C
VV2	100 °C	4,1	2,45	<50 °C	> 6	-	<50 °C	-	-	<50 °C

Aus der Tabelle 4 geht hervor, daß die Vergleichsverbindungen bei einer Badtemperatur von $>38^{\circ}\text{C}$ nicht mehr als Härtungsmittel wirksam sind.

Die mit ihnen hergestellten Schichten fangen an zu schmelzen. Die Naßkratzfestigkeit wird dadurch erniedrigt und die Quellung erhöht.

Die mit den bekannten Epoxidhärttern gebildeten Vernetzungsbindungen werden unter den Bedingungen der sehr warmen Verarbeitung zerstört.

Beispiel 6

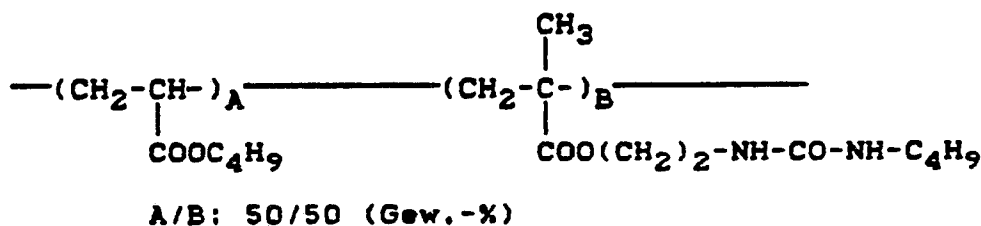
Ein lichtempfindliches Element eines fothermografischen Aufzeichnungsmaterials für das Diffusionsübertragungsverfahren wurde durch Auftragen der nachstehend beschriebenen Schichten auf einen transparenten Schichtträger aus Polyethylenterephthalat mit einer Dicke von $175\text{ }\mu\text{m}$ hergestellt. Die Mengenangaben beziehen sich auf 1 m^2 ; für Silberhalogenid wird die entsprechende Menge Silber (Ag) angegeben.

1. Eine grünempfindliche Schicht mit einer grünsensibilisierten Silberhalogenidemulsion (0,32 g Ag; 4 Mol-% AgCl; 88,7 Mol-% AgBr; 7,3 Mol-% AgI; mittlerer Korndurchmesser $0,3\text{ }\mu\text{m}$) und Silberbenztriazolat (0,32 g Ag), 0,3 g der farbgebenden Verbindung A emulgiert mit 0,15 g Diethylauramid, 1,5 g Gelatine und 1 g des Polymers P 1.

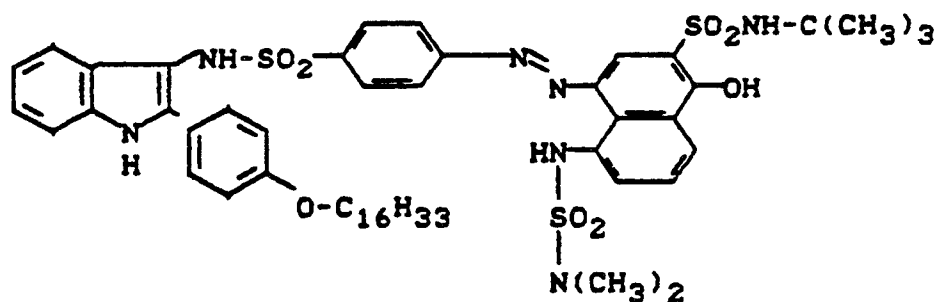
2. Eine Schicht, enthaltend 1,5 g Guanidintrichloracetat (Basenspender), 0,24 g 4-Methyl-4-hydroxymethylphenidon (Hilfsentwickler), 0,06 g Natriumsulfit (Oxidationsschutz), 0,03 g der Verbindung B (Netzmittel) und 1,5 g Gelatine.

3. Eine Schutzschicht aus 0,5 g Gelatine. (Mit dieser Schutzschicht wird gleichzeitig 0,56 mmol Härtungsmittel H 1 aufgetragen.)

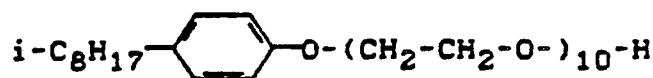
P 1



Verbindung A



Verbindung B



Ein Bildempfangsteil für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren wurde dadurch hergestellt, daß auf

einen transparenten Schichtträger aus Polyethylenterephthalat folgende Schichten nacheinander aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich dabei jeweils auf 1 m².

1. Eine Beizschicht mit 2 g Polyurethanbeize aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und N-Ethyldiethanolamin, quaterniert mit Epichlorhydrin gemäß DE-A-26 31 521, Beispiel 1, 0,035 g der Verbindung B und 2 g Gelatine.

2. Eine Schutzschicht aus 0,8 g Gelatine. (Mit dieser Schutzschicht wurde gleichzeitig 0,45 mmol Härtungsmittel H 1 aufgetragen.)

10 Verarbeitung

Eine Probe des lichtempfindlichen Elementes wurde durch einen Stufenkeil belichtet. Die Entwicklung erfolgte in zwei Schritten; im ersten wurde das lichtempfindliche Element 60 s bei 120 °C erhitzt. Dies erfolgte mit Hilfe einer Heizplatte, wobei die Probe schichtseitig auf die Heizplatte gelegt und mit einer weiteren Platte abgedeckt wurde. Im zweiten Schritt wurde die Probe mit dem Bildempfangselement schichtseitig in Kontakt gebracht, wobei das Bildempfangselement vorher mit Wasser getränkt wurde. Der so gebildete Set wurde bei gleicher Verfahrensweise wie im ersten Schritt 2 min bei 70 °C behandelt. Während dieser Zeit erfolgte der Farbübertrag aus dem lichtempfindlichen Element in das Bildempfangselement. Anschließend wurden beide Schichtelemente voneinander getrennt. Auf dem Bildempfangselement wurde ein purpurfarbenes Negativbild von der Belichtungsvorlage mit hohem D_{max} und geringem D_{min} erhalten.

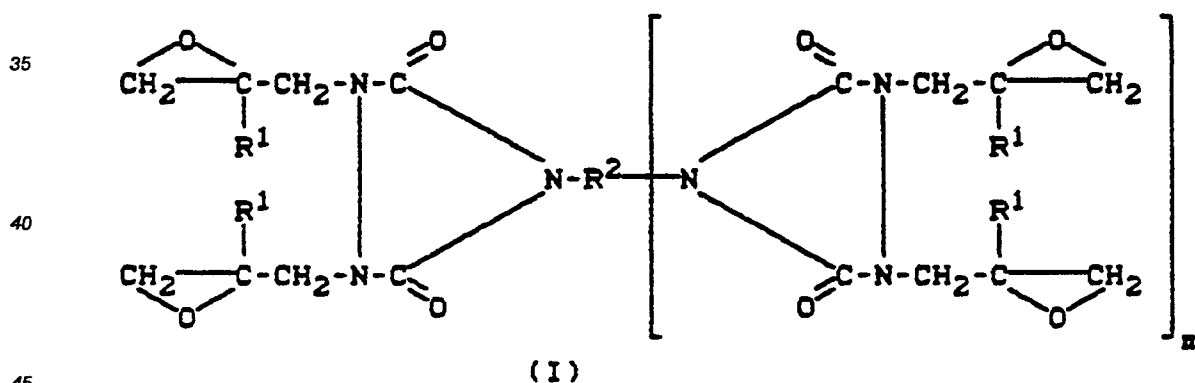
$$D_{\max} = 2,02$$

$$D_{\min} = 0,19$$

Das Beispiel zeigt, daß mit den erfindungsgemäßen Härtungsmitteln trotz der guten Vernetzungswirkung eine sehr gute Farbdiffusion erfolgt.

Ansprüche

1. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer ein proteinartiges Bindemittel enthaltenden Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß das proteinartige Bindemittel mit einer Verbindung der Formel I gehärtet ist,



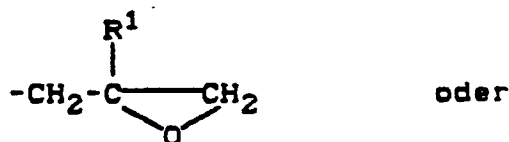
worin

R¹ Wasserstoff und Methyl,

m die Zahl 0 oder 1,

bedeuten, und

R² für den Fall, daß m 0 ist, den Rest



5

10 einen einwertigen, unsubstituierten oder substituierten linearen oder verzweigten, aliphatischen C₁-C₁₈-, einen einwertigen, unsubstituierten oder substituierten cycloaliphatischen C₅-C₆-, einen einwertigen, unsubstituierten oder substituierten, aliphatisch-aromatischen C₇-C₁₀- oder einen einwertigen, unsubstituierten oder substituierten, aromatischen C₆-C₁₀-Rest darstellt und

15 R² für den Fall, daß m = 1 ist, einen zweiwertigen unsubstituierten, oder substituierten, linearen oder verzweigten, aliphatischen C₂-C₁₈-, einen zweiwertigen, unsubstituierten oder substituierten, cycloaliphatischen C₅-C₁₂-Rest, einen zweiwertigen unsubstituierten oder substituierten aliphatisch-aromatischen C₇-C₁₀-oder einen zweiwertigen, unsubstituierten oder substituierten aromatischen C₆-C₁₀-Rest bedeutet.

2. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R₂ der Verbindungen gemäß Formel I einen aliphatischen C₂-C₁₂-Rest, der durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen ist, darstellt.

20 3. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R₂ der Verbindung gemäß Formel I einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus C₁-C₄-Alkoxy, CN, NO₂, C₁-C₄-Alkylmerkpto, Halogen, und im Falle von cycloaliphatischen oder aromatischen Resten zusätzlich C₁-C₄-Alkyl enthält.

4. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das proteinartige Bindemittel Gelatine ist.

25 5. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Härtungsmittel in eine Menge von 0,01 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Gelatine in der oder den zu härtenden Schichten verwendet wird.

30 6. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Härtungsmittel in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Gelatine in der oder den zu härtenden Schich(ten), verwendet wird.

7. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Härtungsmittel der Begußmasse einer fotografischen Schicht vor dem Beguß zugesetzt wird.

35 8. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Härtungsmittel einer Übergußlösung zugesetzt wird, die als Härtungsschicht auf eine fotografische Bindemittelschicht aufgebracht wird.

9. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gehärtete Schicht nach Anspruch 8 mit einer oder mehreren fotografischen Schichten überschichtet wird.

40

45

50

55