

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 88118632.4

(51) Int. Cl.4: **G03C 1/12**, **G03C 1/30**,
G03C 7/26

(22) Anmeldetag: 09.11.88

(30) Priorität: 21.11.87 DE 3739474

(71) Anmelder: **AGFA-GEVAERT AG**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.05.89 Patentblatt 89/22

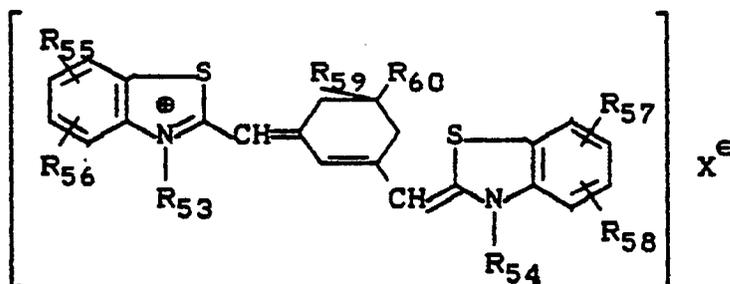
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

(72) Erfinder: **Pätzold, Walter, Dr.**
Heymannstrasse 56
D-5090 Leverkusen 1(DE)
 Erfinder: **Voigt, Armin, Dr.**
An der Ruthen 6
D-5000 Köln 80(DE)
 Erfinder: **Mäder, Helmut, Dr.**
Theodor-Storm-Weg 1
D-5068 Odenthal(DE)
 Erfinder: **Klötzer, Sieghart, Dipl.-Ing.**
Dellbrücker Hauptstrasse 203
D-5000 Köln 80(DE)

(54) **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

(57) Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das auf einem reflektierenden Schichtträger mindestens eine blauempfindliche, mindestens eine grünempfindliche und mindestens eine rot empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und gegebenenfalls weitere nicht lichtempfindliche Bindemittelschichten enthält, deren Bindemittel mit einem Soforthärtungsmittel gehärtet ist, wobei die rot empfindliche Schicht mit wenigstens einer Verbindung der Formel



("Sensibilisator"), dessen Kation keine Sulfonsäuregruppe kovalent gebunden enthält und wenigstens einer Mercaptoverbindung des Oxazins, Oxazols, Thiazols, Thidiazols, Imidazols oder Tetrazols ("Potenzator") sensibilisiert ist.

EP 0 317 825 A2

Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das auf einem reflektierenden Schichtträger mindestens eine blauempfindliche, mindestens eine grünempfindliche und mindestens eine rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und gegebenenfalls weitere nicht lichtempfindliche Bindemittelschichten enthält, deren Bindemittel mit einem Soforthärtungsmittel gehärtet ist.

Für die Härtung der Bindemittelschichten farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien sind eine Vielzahl von Härtungsmitteln bekannt geworden. Die Härtungsmittel reagieren in der Regel mit freien Amino-, Imino- oder Hydroxylgruppen des proteinartigen Bindemittels unter Vernetzung desselben.

Die Verwendung langsam reagierender Härtungsmittel ist insofern nachteilig als beispielsweise in fotografischen Aufzeichnungsmaterialien wichtige Parameter der gegossenen Schichten sich über einen längeren Zeitraum noch verändern. Insbesondere können sensitometrische Daten wie Empfindlichkeit, Gradation und Maximaldichte sich langsam verändern, und die endgültigen Eigenschaften der Schicht oder des Schichtverbandes werden oft erst nach einer beträchtlichen Lagerungsdauer erreicht. Dies macht bei der Produktion einen erhöhten Prüfaufwand erforderlich. Es ist daher sehr erwünscht, schnell wirkende Härtungsmittel zu verwenden, weil mit ihnen die endgültigen Eigenschaften innerhalb kurzer Zeit nach dem Beug erreicht sind, so daß die erforderlichen Lagerungs- bzw. Wartezeiten abgekürzt werden können und der Prüfaufwand reduziert werden kann. Sehr brauchbare schnellwirkende Härtungsmittel, im folgenden auch Soforthärter genannt, sind in DE-A-22 25 230, DE-A-23 17 677 und DE-A-24 39 551 beschrieben.

Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beug bzw. spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise nach 8 Stunden die Härtung soweit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Naßschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wäßrigen Verarbeitung des Films verstanden (Photogr. Sci. Eng. 8 (1964), 275; Photogr. Sci. Eng. 16 (1972), 449).

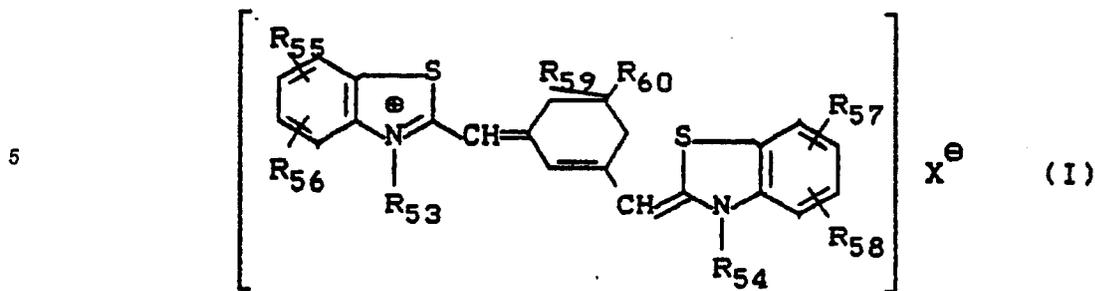
Bei diesen mit Gelatine sehr schnell reagierenden Härtungsmitteln handelt es sich z.B. um Carbamoylpyridiniumsalze, die vermutlich mit freien Carboxylgruppen des proteinartigen Bindemittels zu reagieren vermögen, so daß letztere mit freien Aminogruppen unter Ausbildung von Peptidbindungen und Vernetzung des Bindemittels reagieren können. Wegen dieser schnellen Wirkung dürfen die erwähnten Soforthärter gelatinehaltigen Gießlösungen im allgemeinen erst kurz vor dem Beug zugesetzt werden, da anderenfalls durch vorzeitige Reaktion die Gießereigenschaften insbesondere die Viskosität der Gießlösungen rasch und nachhaltig verändert würden. Im allgemeinen wird der Soforthärter der obersten Schicht (Schutzschicht) zugesetzt. Durch Diffusion gelangt er in die anderen zu härtenden gelatinehaltigen Schichten und vernetzt darin die Gelatine so schnell, daß bereits unmittelbar nach der Trocknung die Härtung nahezu abgeschlossen ist und die für die physikalischen und fotografischen Eigenschaften charakteristischen Parameter ihre endgültigen Werte erreicht haben.

Solche Materialien, deren rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten mit den üblichen sulfogruppenhaltigen Sensibilisatoren sensibilisiert sind, weisen einen Empfindlichkeitsrückgang auf, wenn vor der Belichtung Feuchtigkeit auf diese Materialien einwirkt (Feuchtefehler).

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial bereitzustellen, das unter Einsatz von Soforthärtern hergestellt wird, aber keinen Feuchtefehler zeigt.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich diese Aufgabe dadurch lösen läßt, daß man die rotempfindlichen Schichten mit wenigstens einem speziellen Sensibilisator und wenigstens einem speziellen Potenzator sensibilisiert.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial der eingangs genannten Art, dessen rotempfindliche Schichten mit wenigstens einer Verbindung der Formel I



worin

R₅₃ und R₅₄ Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl,

R₅₅, R₅₆, R₅₇ und R₅₈ Wasserstoff, Halogen Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy, einen Rest der Formel

15



20

Aryl, insbesondere Phenyl oder R₅₅ und R₅₆ gemeinsam, bzw. R₅₇ und R₅₈ gemeinsam eine Methylendioxygruppe oder die restlichen Glieder eines ankondensierten Benzolrings

R₅₉ und R₆₀ Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl,

R₆₁ Wasserstoff oder Methyl,

25 X[⊖] ein Anion, insbesondere Chlorid, Bromid, Iodid, Perchlorat oder p-Toluolsulfonat und

n eine Zahl von 1 bis 5 bedeuten und

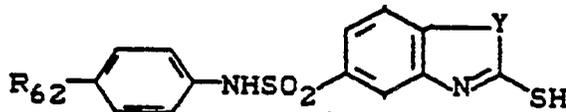
das Kation keine Sulfonsäuregruppen kovalent gebunden enthält,

und wenigstens einer Mercaptoverbindung des Oxazins, Oxazols, Thiazols, Thidiazols, Imidazols oder Tetrazols, die durch ein Halogenatom, eine Sulfonsäure-, Sulfonamid-, Carboxyl-, Alkylsulfon- oder Phenylgruppe oder einen anellierten Benzolrest, der seinerseits durch die genannten Gruppen substituiert sein kann, substituiert sein kann (II), sensibilisiert sind.

30

Bevorzugte Verbindungen II sind solche der Formel

35



40

worin

Y N-R₅₃, O oder S

R₆₂ Wasserstoff oder Halogen und

R₆₃ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

Der Sensibilisator I wird vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 0,25, insbesondere 0,075 bis 0,20 mMol/Mol Ag, der Potenzator II vorzugsweise in einer Menge von 0,45 bis 3,00, insbesondere 0,70 bis 1,40 mMol/Mol Ag eingesetzt.

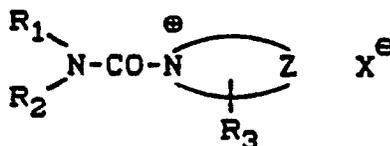
45

Der Soforthärter wird in einer Menge von 0,1 bis 5 mMol/m², vorzugsweise von 0,5 bis 1,7 mMol/m² eingesetzt.

Geeignete Beispiele für Sofort-Härtungsmittel sind Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln:

50

(a)



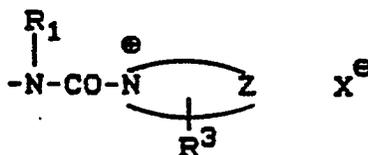
55

worin

R₁ Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

R₂ die gleiche Bedeutung wie R₁ hat oder Alkylen, Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel

5



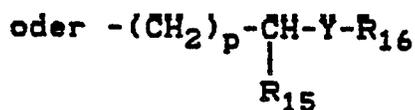
10

verknüpft ist, oder

R₁ und R₂ zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

15

R₃ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, -NR₄-COR₅, -(CH₂)_m-NR₆R₉, -(CH₂)_n-CONR₁₃R₁₄



20

oder ein Brückenglied oder eine direkte Bindung an eine Polymerkette steht, wobei

R₄, R₆, R₇, R₉, R₁₄, R₁₅, R₁₇, R₁₈, und R₁₉ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

25

R₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder NR₆R₇,

R₈ -COR₁₀

R₁₀ NR₁₁R₁₂

R₁₁ C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R₁₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

30

R₁₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R₁₆ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, COR₁₈ oder CONHR₁₉,

m eine Zahl 1 bis 3

n eine Zahl 0 bis 3

p eine Zahl 2 bis 3 und

35

Y O oder NR₁₇ bedeuten oder

R₁₃ und R₁₄ gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome darstellen, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

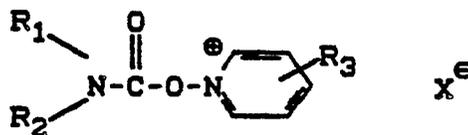
40

Z die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und

X[⊖] ein Anion bedeuten, das mit dem übrigen Molekül über eine kovalente Bindung verknüpft sein kann;

(b)

45



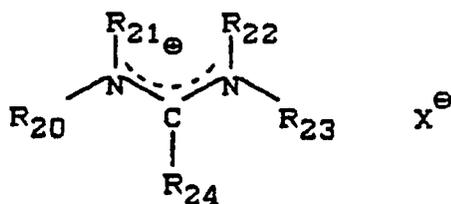
50

worin

R₁, R₂, R₃ und X[⊖] die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen;

(c)

55



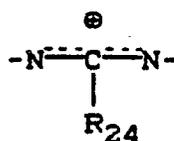
worin

10 R_{20} , R_{21} , R_{22} , R_{23} C_1 - C_{20} -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aralkyl, C_5 - C_{20} -Aryl, jeweils unsubstituiert oder durch Halogen, Sulfo, C_1 - C_{20} -Alkoxy, N,N-Di- C_1 - C_4 -alkyl-substituiertes Carbamoyl und, im Falle von Aralkyl und Aryl durch C_1 - C_{20} -Alkyl substituiert,

R_{24} eine durch ein nucleophiles Agens abspaltbare Gruppe bedeuten und

X^{\ominus} die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzt, wobei

15 2 oder 4 der Substituenten R_{20} , R_{21} , R_{22} und R_{23} zusammen mit einem Stickstoffatom oder der Gruppe



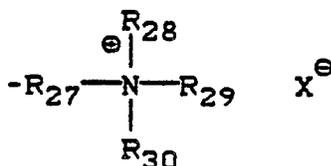
gegebenenfalls unter Einschluß weiterer Heteroatome wie O oder N auch zu einem oder zwei gesättigten, 5 - 7-gliedrigen Ringen vereint sein können;

(d) $\text{R}_{25} \text{---} \text{N} = \text{C} = \text{N} \text{---} \text{R}_{26}$

worin

R_{25} C_1 - C_{10} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Alkoxyalkyl oder C_7 - C_{15} -Aralkyl bedeutet,

R_{26} die Bedeutung von R_{25} besitzt oder für einen Rest der Formel



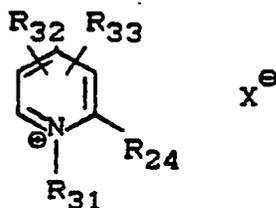
steht, wobei

R_{27} C_2 - C_4 -Alkylen und

40 R_{28} , R_{29} und R_{30} C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten, wobei einer der Reste R_{28} , R_{29} und R_{30} durch eine Carbamoylgruppe oder eine Sulfogruppe substituiert sein kann und zwei der Reste R_{28} , R_{29} und R_{30} zusammen mit dem Stickstoffatom zu einem gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ring, beispielsweise einen Pyrrolidin-, Piperazin- oder Morpholinring verknüpft sein können, wobei der Ring z.B. durch C_1 - C_3 -Alkyl oder Halogen substituiert sein kann, und

45 X^{\ominus} die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzt;

(e)



worin

X^{\ominus} die für Formel (a) angegebene Bedeutung hat,

R_{24} die für Formel (c) angegebene Bedeutung besitzt,

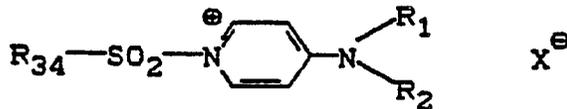
R₃₁ C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl oder C₇-C₁₅-Aralkyl, jeweils unsubstituiert oder durch Carbamoyl, Sulfamoyl oder Sulfo substituiert,

R₃₂ und R₃₃ Wasserstoff, Halogen, Acylamino, Nitro, Carbamoyl, Ureido, Alkoxy, Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Aralkyl oder gemeinsam die restlichen Glieder eines mit dem Pyridiniumring kondensierten Ringes, insbesondere eines Benzoringes, bedeuten,

wobei

R₂₄ und R₃₁ miteinander verknüpft sein können, wenn R₂₄ eine Sulfonyloxygruppe ist;

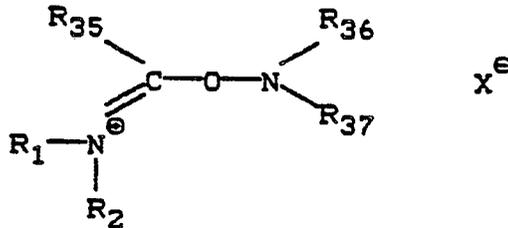
(f)



15 worin

R₁, R₂ und X[⊖] die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen und R₃₄ C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder C₇-C₁₅-Aralkyl bedeutet;

(g)



30 worin

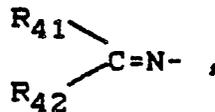
R₁, R₂ und X[⊖] die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen,

R₃₅ Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkenyl, R₃₈O-, R₃₉R₄₀N, R₄₁R₄₂C=N- oder R₃₈S-,

R₃₆ und R₃₇ Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkenyl, R₄₃-C(=O)-,

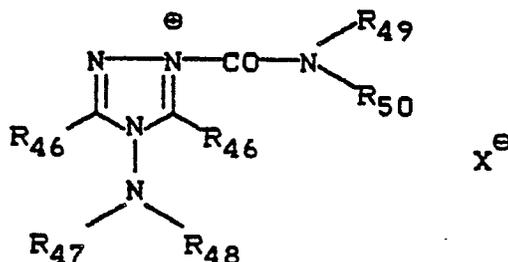
R₄₄-SO₂ oder

R₄₅-N=N- oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom die restlichen Glieder eines heterocyclischen Ringes oder die Gruppierung



45 R₃₈, R₃₉, R₄₀, R₄₁, R₄₂, R₄₃, R₄₄ und R₄₅ Alkyl, Aralkyl, Alkenyl, R₄₁ und R₄₂ darüberhinaus Wasserstoff, R₃₉ und R₄₀ bzw. R₄₁ und R₄₂ darüberhinaus die restlichen Glieder eines 5-oder 6-gliedrigen, gesättigten carbocyclischen oder heterocyclischen Ringes bedeuten;

(h)



worin

R_{4,6} Wasserstoff, Alkyl oder Aryl

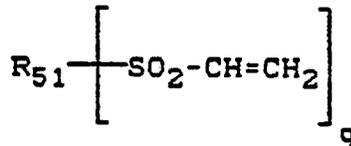
R_{4,7} Acyl, Carbalkoxy, Carbamoyl oder Aryloxycarbonyl;

R_{4,8} Wasserstoff oder R_{4,7}

- 5 R_{4,9} und R_{5,0} Alkyl, Aryl, Alkyl oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom die restlichen Glieder eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann, und X[⊖] die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzt;

(i)

70



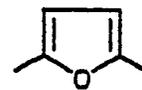
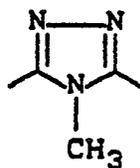
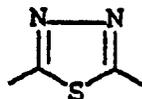
75

worin

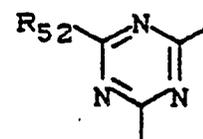
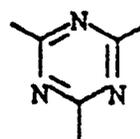
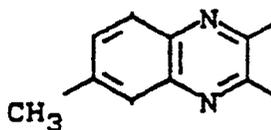
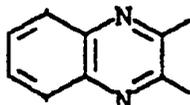
- 20 R₅₁ einen gegebenenfalls substituierten heteroaromatischen Ring, der mindestens q Ring-C-Atome und mindestens ein Ring-O-, Ring-S- oder Ring-N-Atom enthält, und q eine ganze Zahl ≥ 2 bedeuten.

25 Der durch R₅₁ dargestellte heteroaromatische Ring ist beispielsweise ein Triazol-, Thiadiazol-, Oxadiazol-, Pyridin-, Pyrrol-, Chinoxalin-, Thiophen-, Furan-, Pyrimidin- oder Triazinring. Er kann außer den mindestens zwei Vinylsulfonylgruppen gegebenenfalls weitere Substituenten sowie gegebenenfalls ancondensierte Benzolringe enthalten, die ihrerseits ebenfalls substituiert sein können. Beispiele von heteroaromatischen Ringen (R₅₁) sind im folgenden aufgeführt.

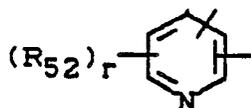
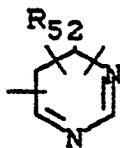
30



35



40



45

worin

r eine Zahl 0 bis 3 und

R₅₂ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl bedeutet.

50

Als Soforthärtungsmittel eignen sich schließlich die in den japanischen Offenlegungsschriften 38 540/75, 93 470/77, 43 353/81 und 113 929/83 sowie in der US-PS 3 321 313 beschriebenen Verbindungen.

Alkyl, sofern nicht anders definiert, ist insbesondere gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxy, Sulfo, C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl.

55

Aryl, sofern nicht anders definiert, ist insbesondere gegebenenfalls durch Halogen, Sulfo, C₁-C₂₀-Alkoxy oder C₁-C₂₀-Alkyl substituiertes C₆-C₁₄-Aryl. Alkyl, sofern nicht anders definiert, ist insbesondere durch Halogen, C₁-C₂₀-Alkoxy, Sulfo oder C₁-C₂₀-Alkyl substituiertes C₇-C₂₀-Alkyl. Alkoxy, sofern nicht anders definiert, ist insbesondere C₁-C₂₀-Alkoxy.

X[⊖] ist vorzugsweise ein Halogenidion wie Cl[⊖], Br[⊖] oder BF₄[⊖], NO₃[⊖], (SO₄^{2⊖})_{1/2}, ClO₄[⊖], CH₃OSO₃[⊖], PF₆[⊖], CF₃SO₃[⊖] und insbesondere eine mit dem Härtermolekül kovalent verknüpfte -SO₃[⊖]-Gruppe, wobei

die $-SO_3^-$ -Gruppe über einen Substituenten (s. Definitionen Alkyl, Aryl, Aralkyl) oder in den Formeln (a), (b), (c) mit dem Heterocyclus direkt verbunden sein kann.

Alkenyl ist insbesondere C_2-C_{20} -Alkenyl. Alkylen ist insbesondere C_2-C_{20} -Alkylen; Arylen insbesondere Phenylen, Aralkylen insbesondere Benzylen und Alkaralkylen insbesondere Xylylen.

5 Geeignete N-haltige Ringsysteme, die für Z stehen können, sind auf der vorigen Seite dargestellt. Bevorzugt ist der Pyridinring.

R_{36} und R_{37} bilden zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, insbesondere einen durch 2 in o- und o'-Stellung gebundene Oxogruppen Pyrrolidin- oder Piperidinring, der benzo-, cyclohexeno- oder [2.1.1]-bicyclohexenokondensiert sein kann.

10 Acyl ist insbesondere C_1-C_{10} -Alkylcarbonyl oder Benzoyl; Carbalkoxy ist insbesondere C_1-C_{10} -Alkoxycarbonyl; Carbamoyl ist insbesondere Mono- oder Di- C_1-C_4 -Alkylaminocarbonyl; Carboxy ist insbesondere Phenoxycarbonyl.

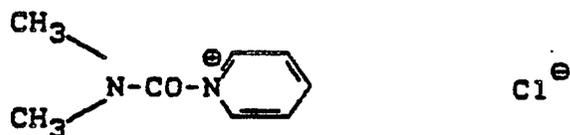
Durch nucleophile Agentien abspaltbare Gruppen R_{24} sind beispielsweise Halogenatome, C_1-C_{15} -Alkylsulfonyloxygruppen, C_7-C_{15} -Aralkylsulfonyloxygruppen, C_6-C_{15} -Arylsulfonyloxygruppen und 1-Pyridinylreste.

15 Nachfolgend sind bevorzugte Härter aufgeführt:

Verbindungen der Formel (a)

20

25



Syrup, stark hygroskopisch

30

2



Syrup, stark hygroskopisch

40

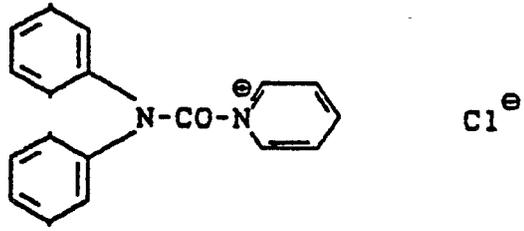
45

50

55

3

5

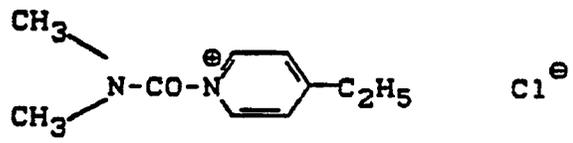


Fp. 112° C

10

4

15

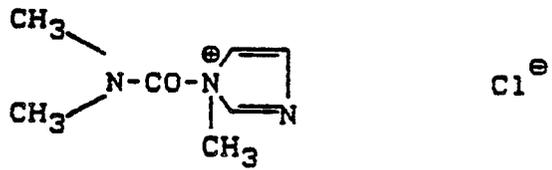


Fp. 103° C

20

5

25

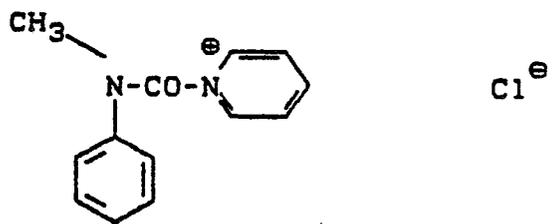


Fp. 87-89° C

30

6

35

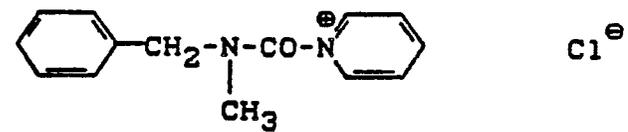


Fp. 108-110° C

40

7

45



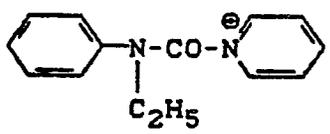
Syrup, hygroskopisch

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

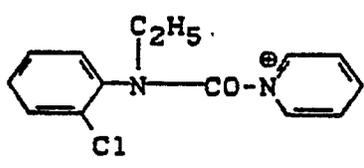
8



Cl[⊖]

Fp. 105-107° C

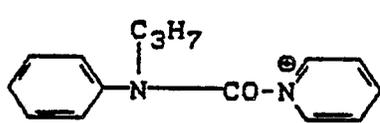
9



Cl[⊖]

Syrup

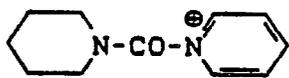
10



Br[⊖]

Fp. 103-105° C

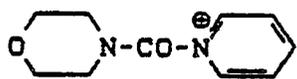
11



Cl[⊖]

Fp. 75-77° C

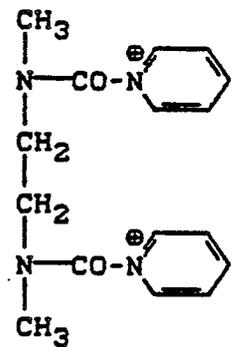
12



Cl[⊖]

Fp. 110-112° C

13



Cl[⊖]

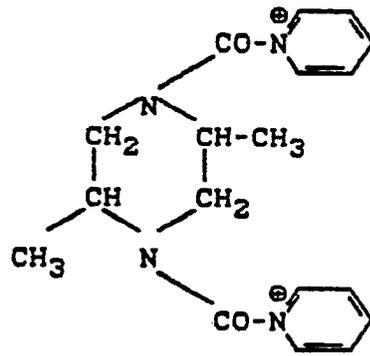
Cl[⊖]

Fp. 95-96° C

5

14

10



Cl[⊖]

Cl[⊖]

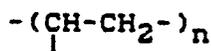
15

Fp. 106° C

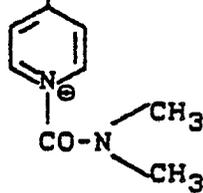
20

15

25



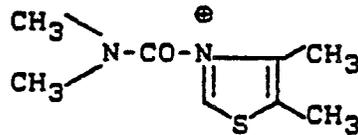
Cl[⊖]



Molgewicht über 10 000

30

16



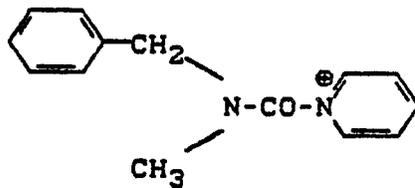
Cl[⊖]

Fp. 66-68° C

35

17

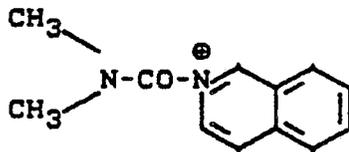
40



Cl[⊖]

45

18



Cl[⊖]

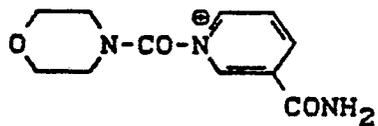
Ö1

50

55

5

19

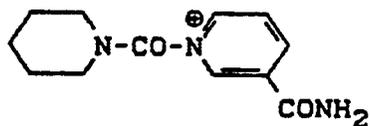


Cl[⊖]

Fp. 103-105° C

10

20



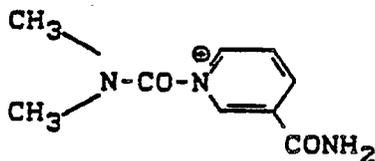
Cl[⊖]

15

Öl

20

21



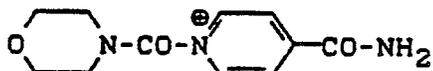
Cl[⊖]

25

Fp. 109° C

30

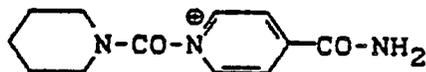
22



ClO₃[⊖]

35

23

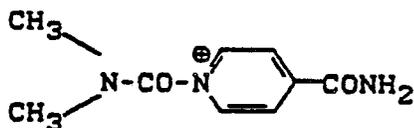


Cl[⊖]

Öl

40

24



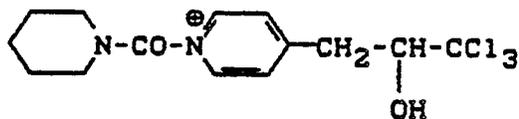
Cl[⊖]

45

Fp. 115° C

50

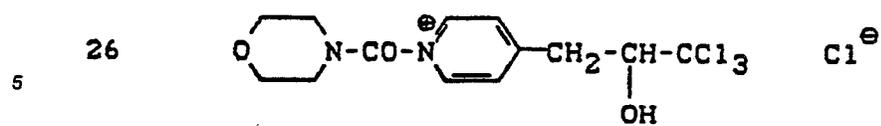
25



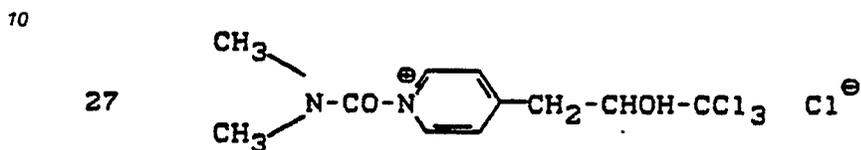
Cl[⊖]

Fp. 154° C

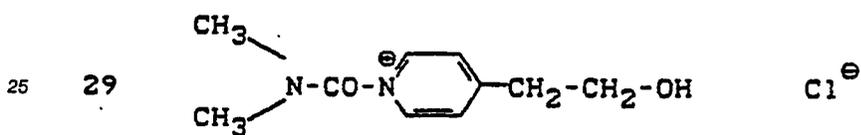
55



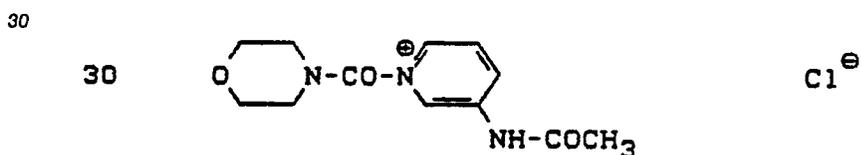
Fp. 140° C



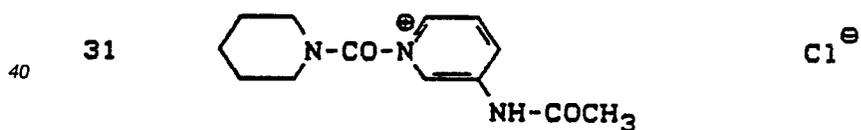
Fp. 115° C



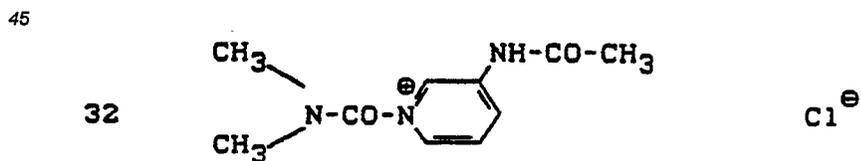
Fp. 140° C



Fp. 118-120° C



Fp. 90° C



Fp. 210° C

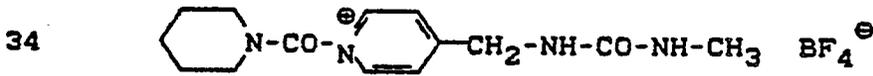
55

5



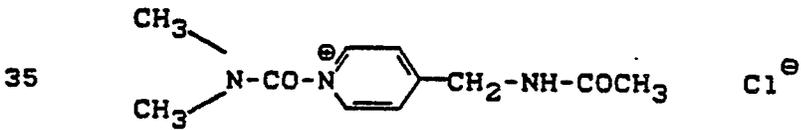
Ö1

10



Ö1

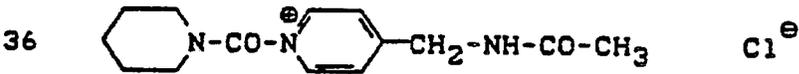
15



20

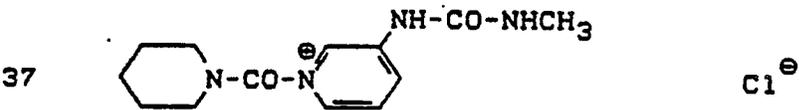
Ö1

25



Ö1

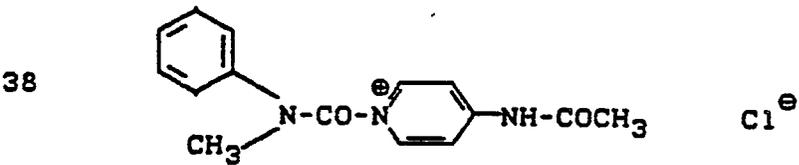
30



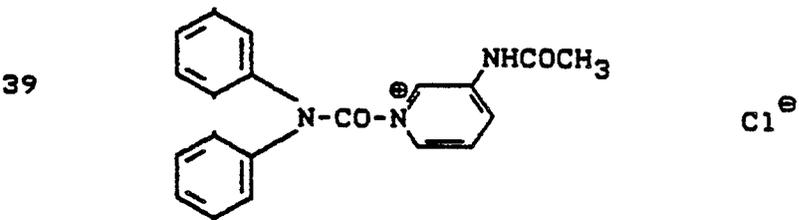
35

Fp. 60-65° C

40

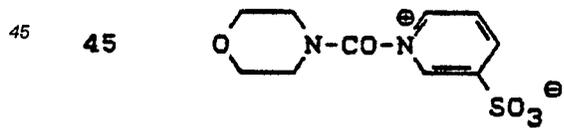
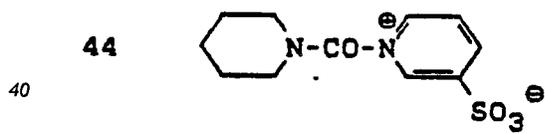
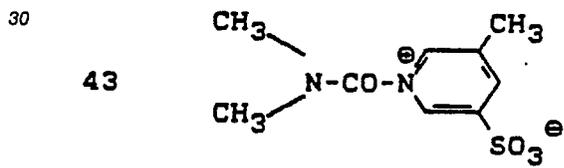
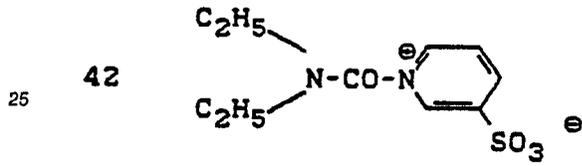
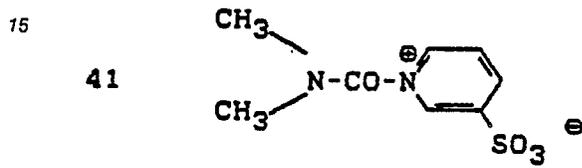
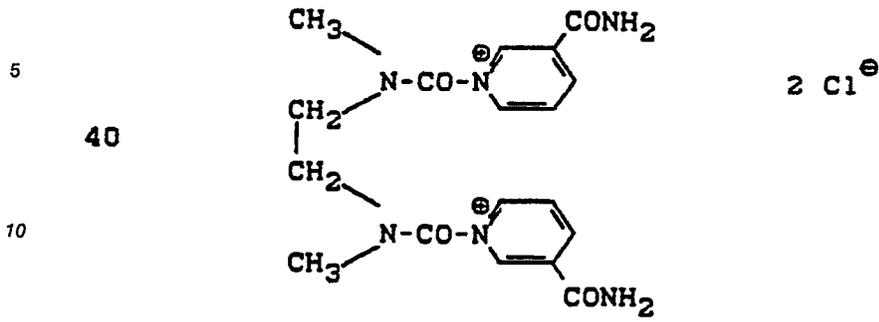


45



50

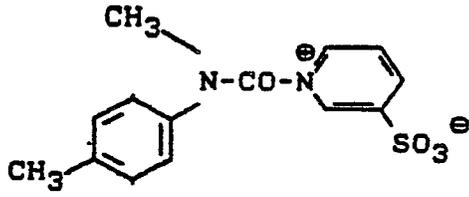
55



55

46

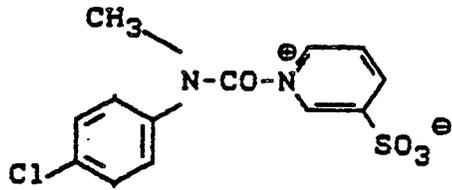
5



47

10

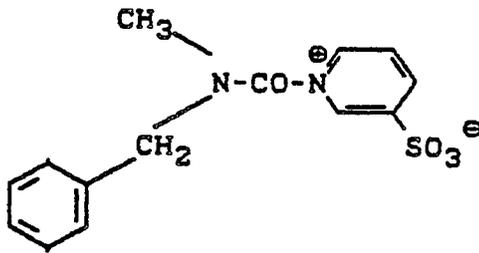
15



48

20

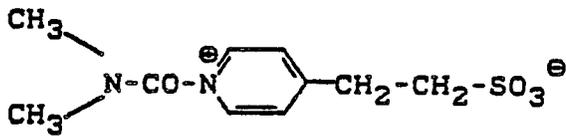
25



49

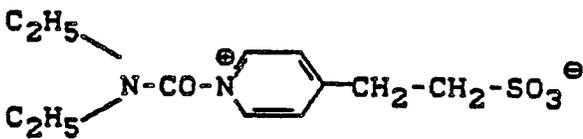
30

35



50

40

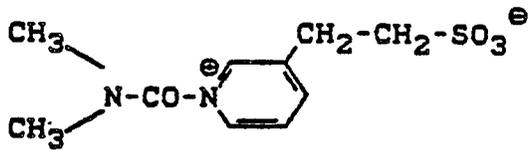


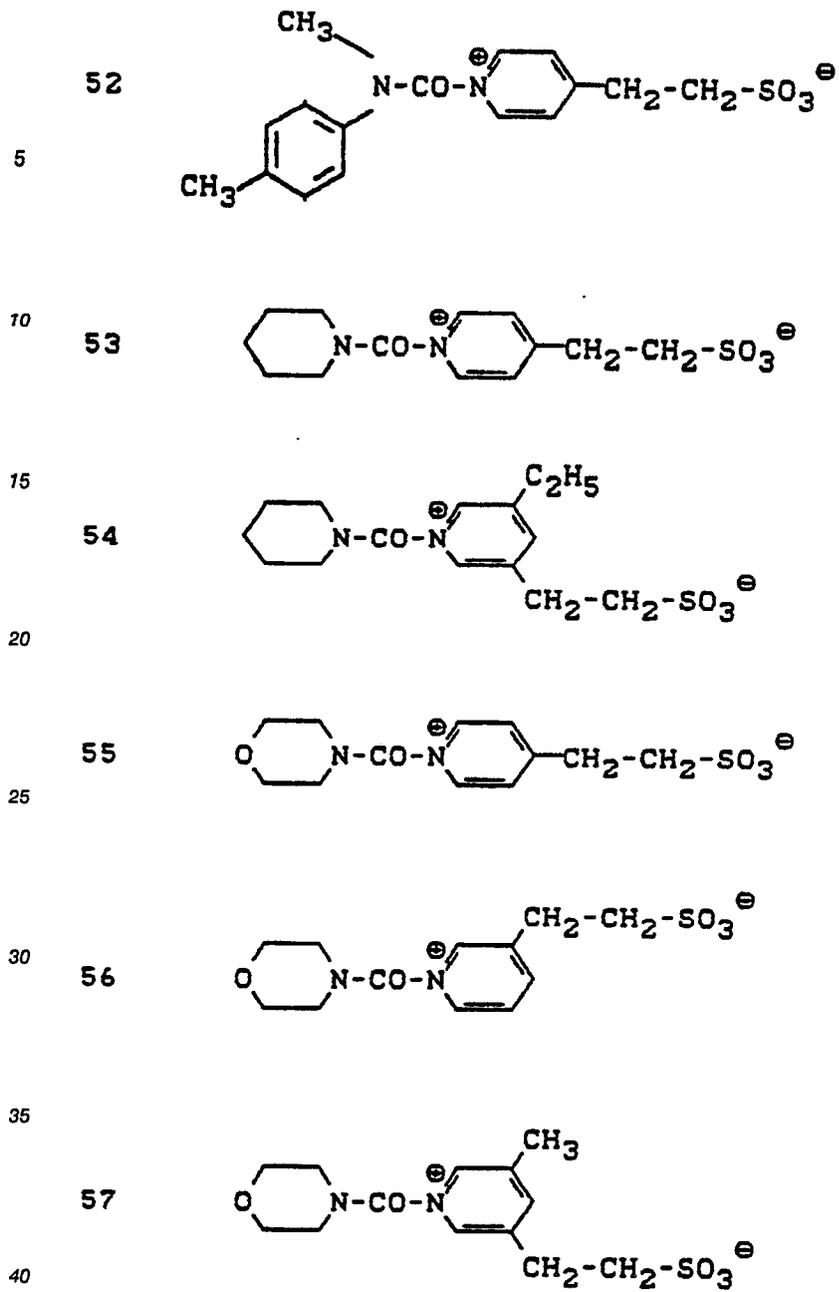
51

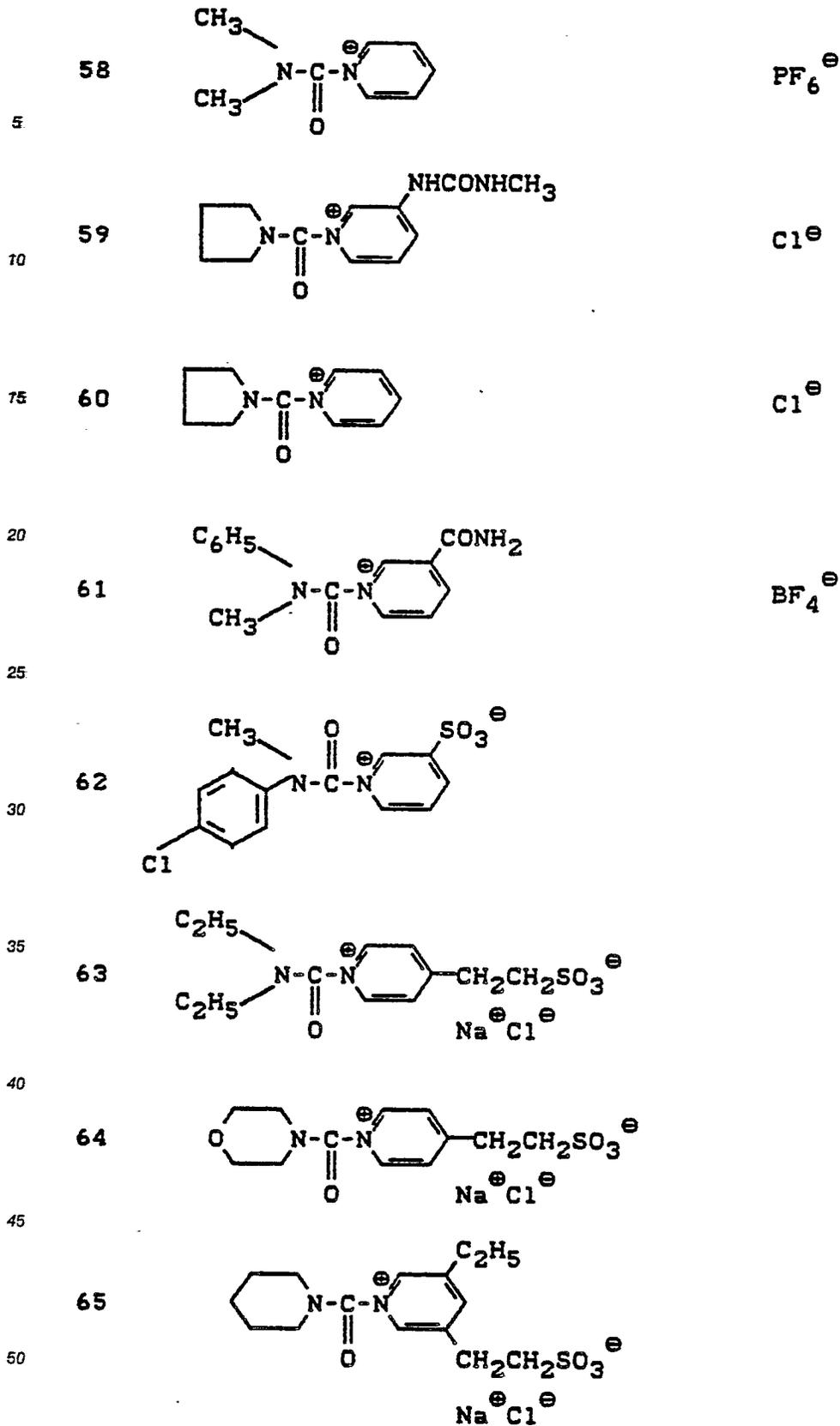
45

50

55







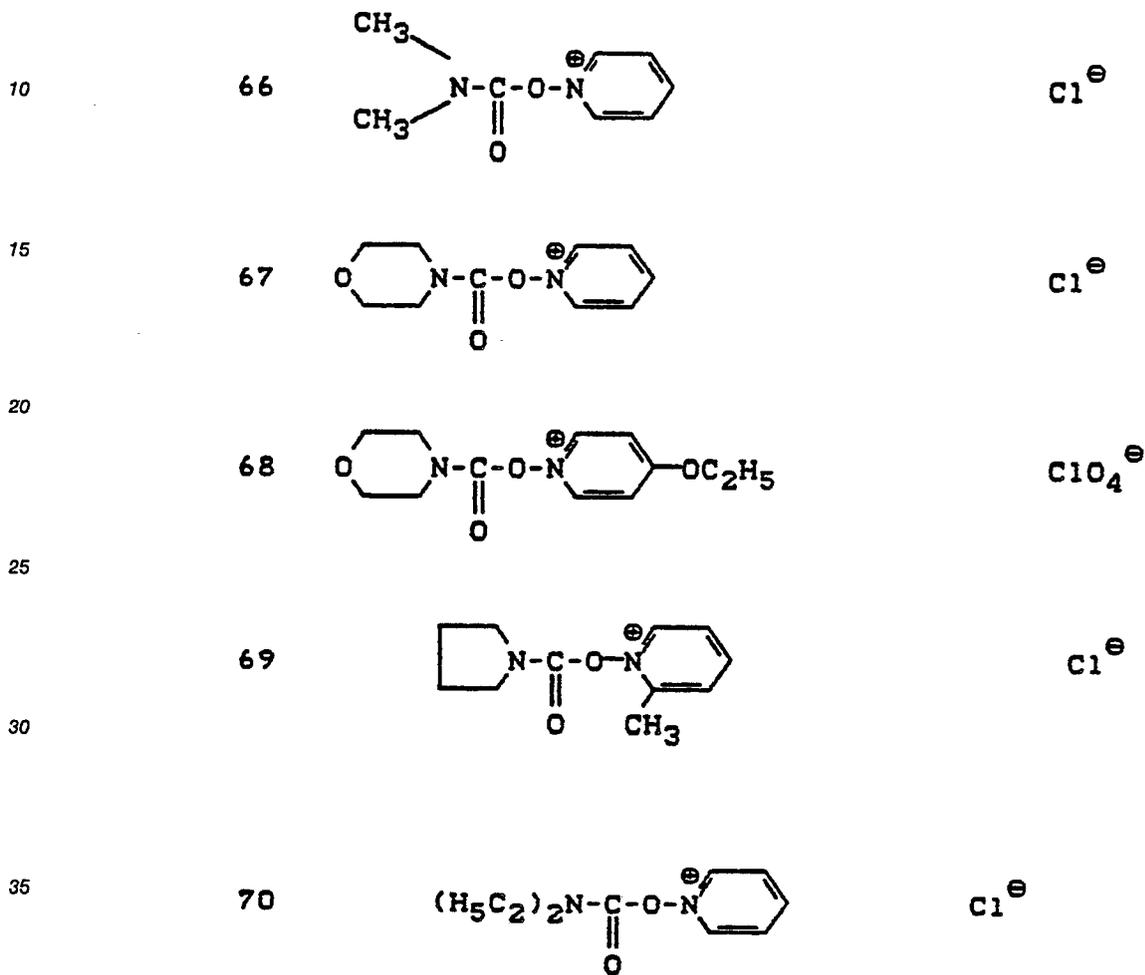
Die Verbindungen sind in einfacher und aus der Literatur bekannter Weise darstellbar. Aus den sekundären Aminen stellt man z.B. mit Phosgen die Carbaminsäurechloride her, die dann unter Lichtabschluß mit aromatischen, heterocyclischen stickstoffhaltigen Verbindungen umgesetzt werden. Die Herstellung der Verbindung 3 wird in den Chemischen Berichten 40, (1907), Seite 1831, beschrieben. Weitere

Angaben zur Synthese finden sich in DE-OS 2 225 230, DE-OS 2 317 677 und DE-OS 2 439 551.

Verbindungen der Formel (b)

5

Verfahren zur Synthese dieser Verbindungen sind beispielsweise in der DE-A 2 408 814 beschrieben:



40

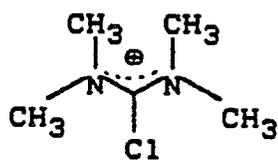
Verbindungen der Formel (c)

45 Methoden zur Synthese dieser Verbindungen werden genauer beschrieben in Chemistry Letters (The Chemical Society of Japan), Seite 1891-1984 (1982). Weitere Angaben zur Synthese finden sich auch in der EP-A-162 308.

50

55

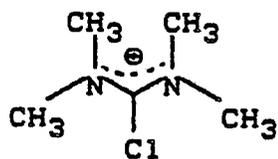
71



Cl^{\ominus}

5

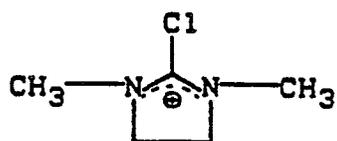
72



PF_6^{\ominus}

10

73

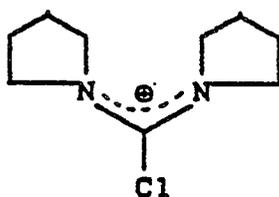


PF_6^{\ominus}

15

20

74



BF_4^{\ominus}

25

30

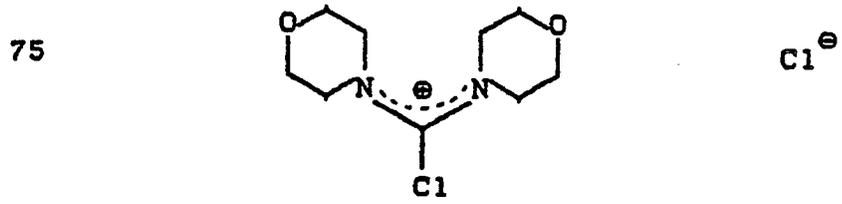
35

40

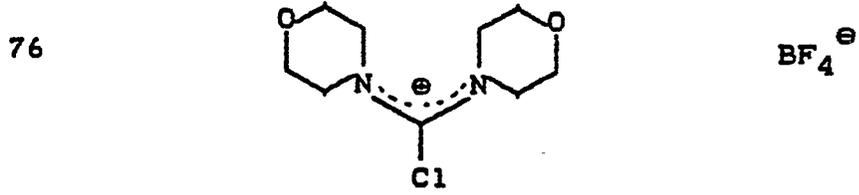
45

50

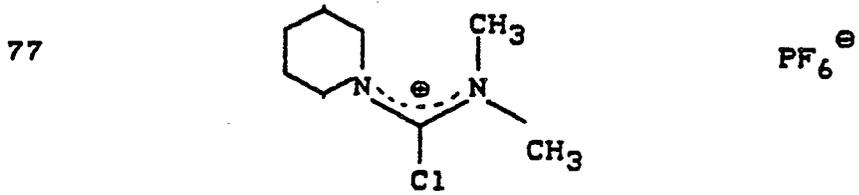
55



5

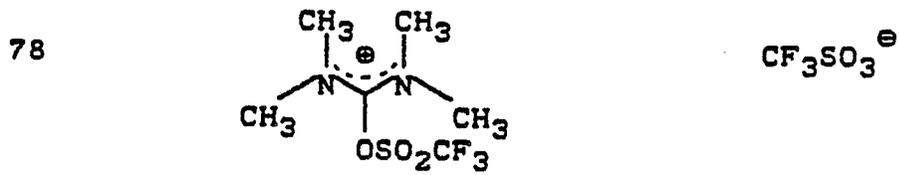


10



15

20



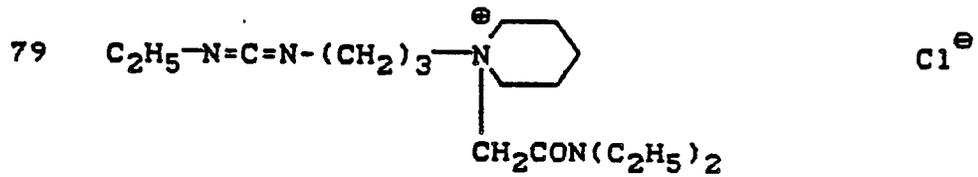
25

30

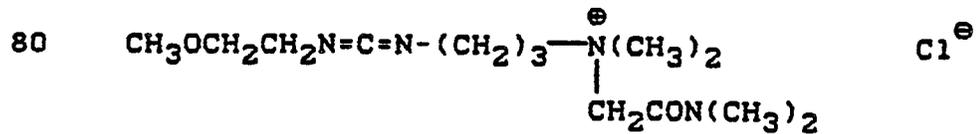
Verbindungen der Formel (d)

Methoden zur Synthese dieser Verbindungen werden genauer beschrieben in den JP-OS'en 126 125/76 und 48 311/77.

35



40



45

50

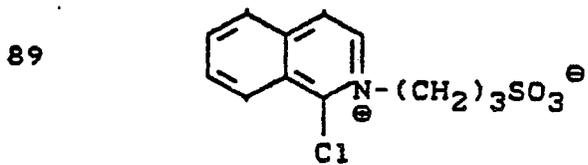
55



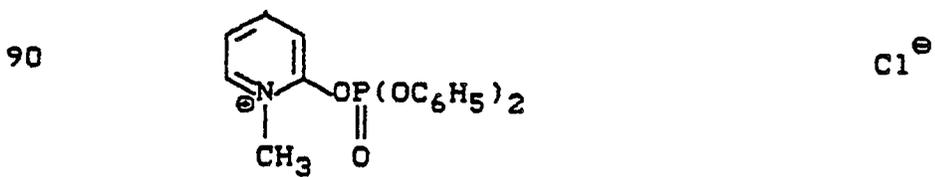
5



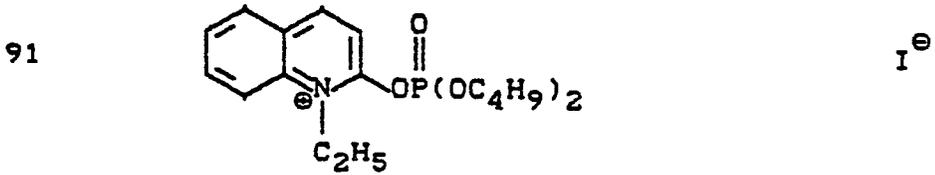
10



15



25



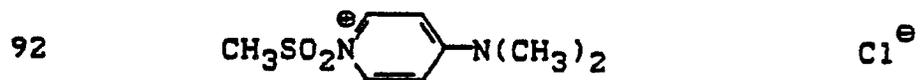
30

35

Verbindungen der Formel (f)

40

Methode zur Synthese dieser Verbindungen werden genauer beschrieben in der JP-OS 54 427/77.



45



50

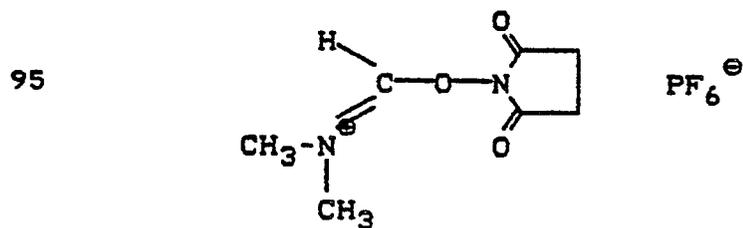


55

Verbindungen der Formel (g)

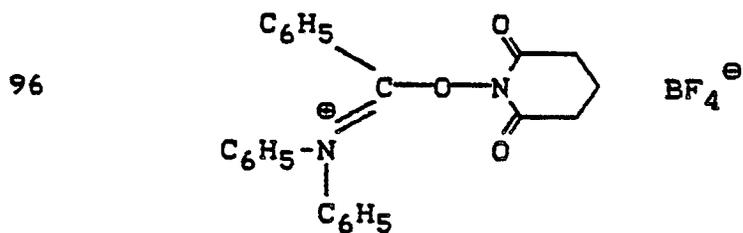
Die Synthese dieser Verbindungen ist in US-PS 4 612 280 beschrieben.

5



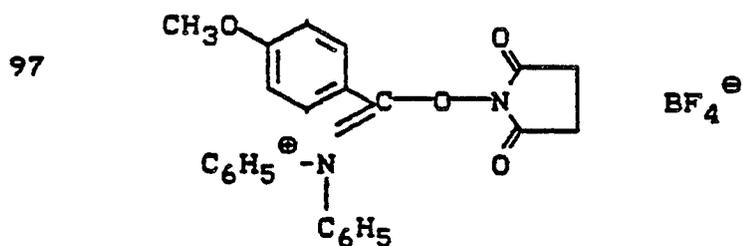
10

15



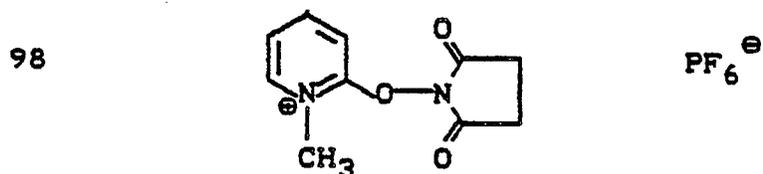
20

25



30

35



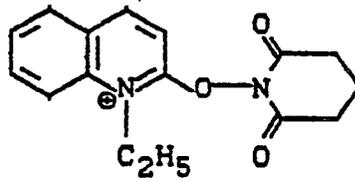
40

45

50

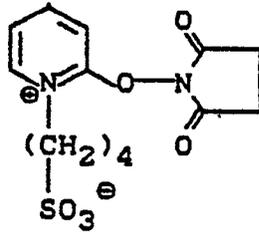
55

99

 BF_4^-

5

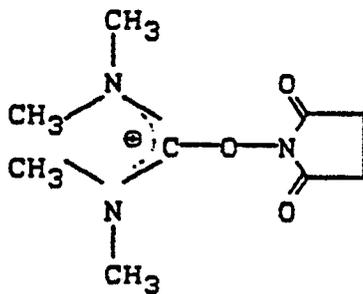
100



10

15

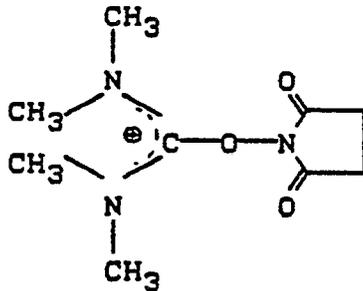
101

 Cl^-

20

25

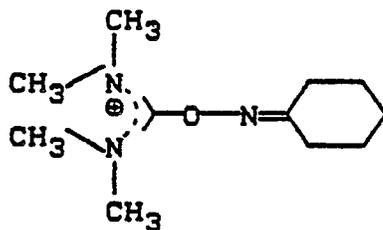
102

 BF_4^-

30

35

103

 PF_6^-

40

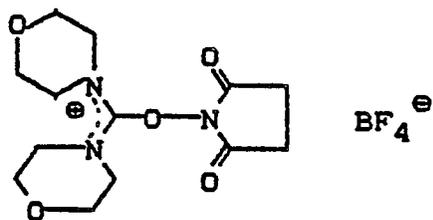
45

50

55

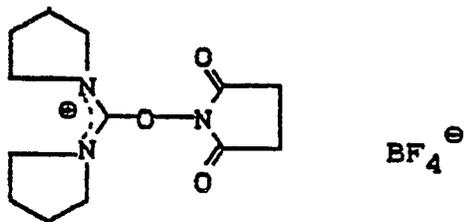
5

104



10

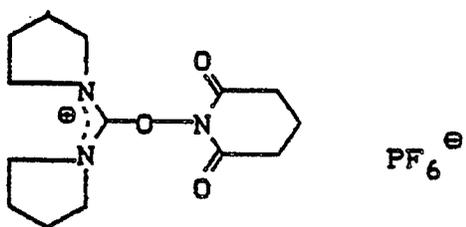
105



15

20

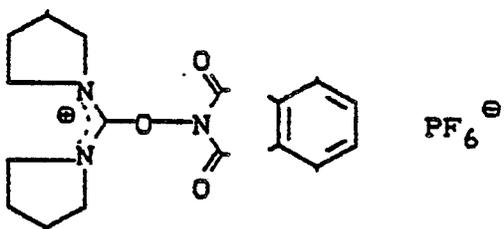
106



25

30

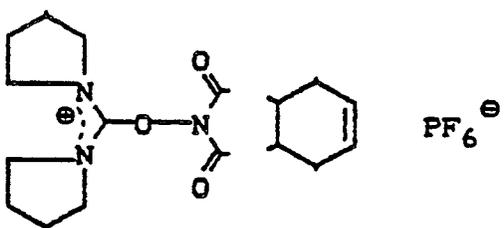
107



35

40

108



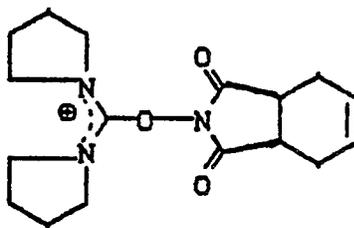
45

50

55

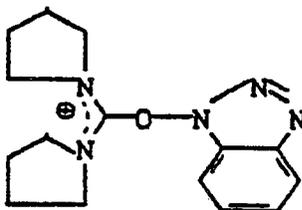
5

109

 PF_6^-

10

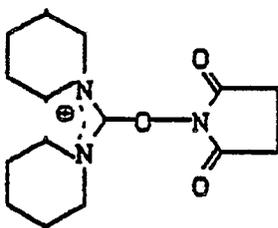
110

 PF_6^-

15

20

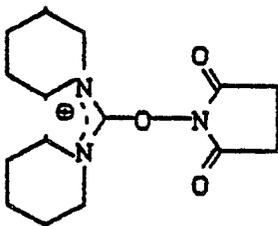
111

 BF_4^-

25

30

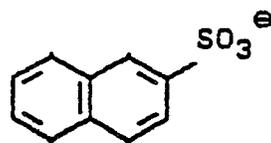
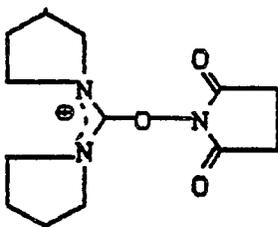
112

 PF_6^-

35

40

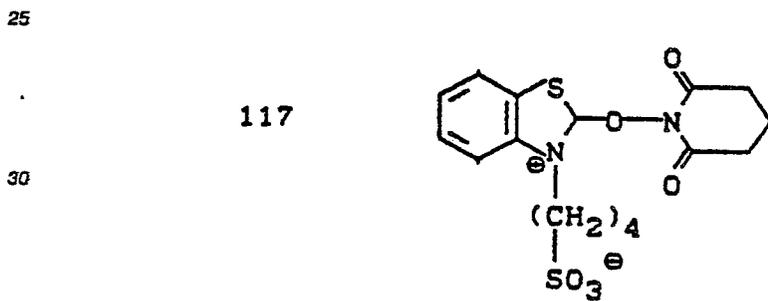
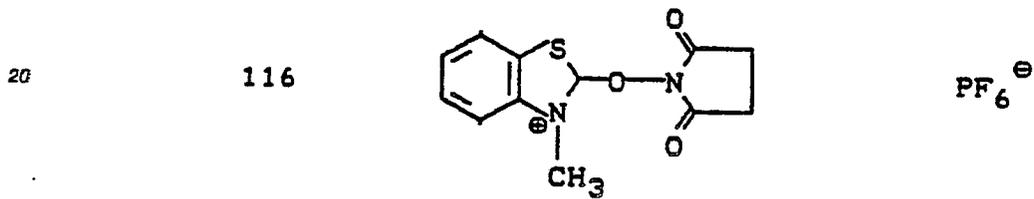
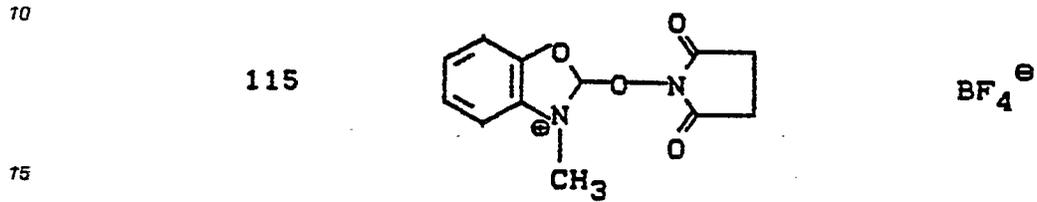
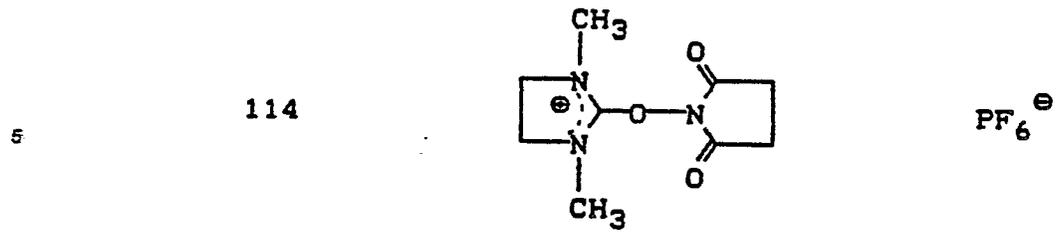
113



45

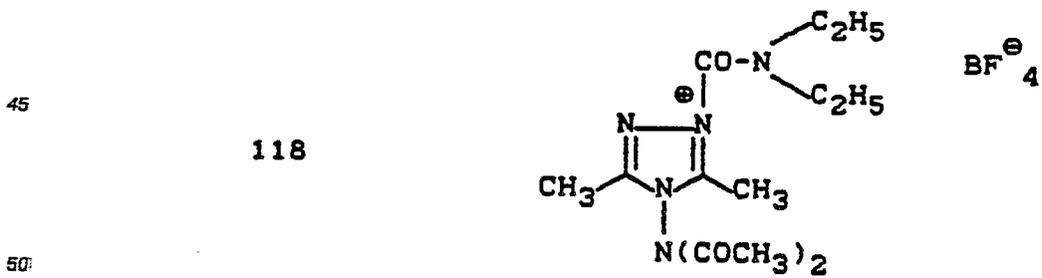
50

55



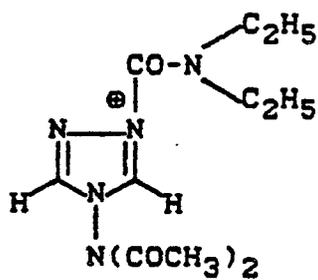
Verbindungen der Formeln (h)

40 Die Herstellung dieser Verbindungen ist in der DD 232 564 A 1 beschrieben.



5

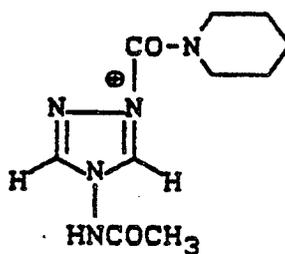
119

 Cl^{\ominus}

10

15

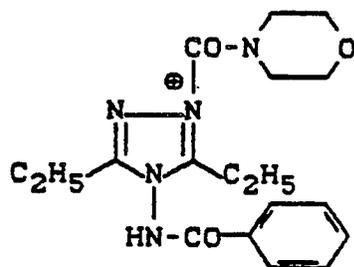
120

 ClO_4^{\ominus}

20

25

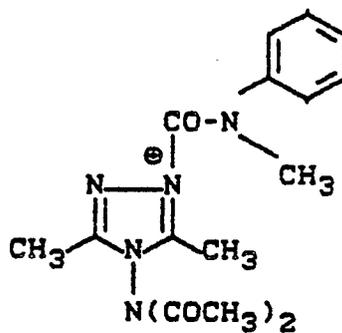
121

 BF_4^{\ominus}

30

35

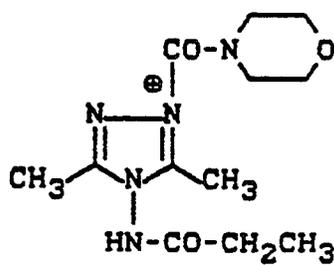
122

 BF_4^{\ominus}

40

45

123

 BF_4^{\ominus}

50

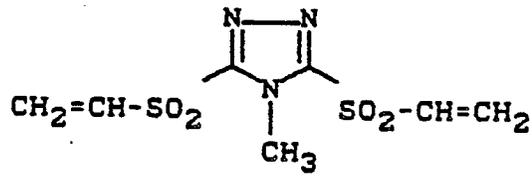
55

Verbindungen der Formel (i)

Methoden zur Herstellung dieser Verbindungen sind in DE-OS 35 23 360 beschrieben.

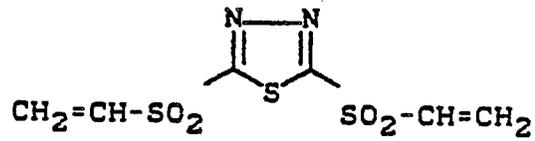
5

124



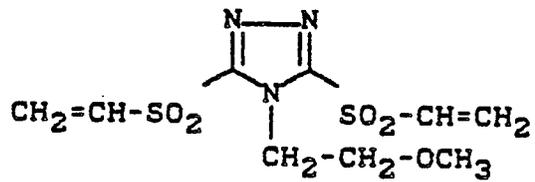
10

125



15

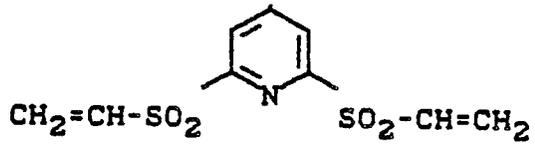
126



20

25

127

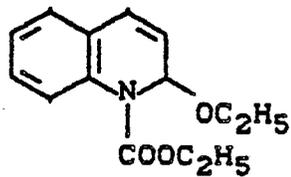


30

Weitere geeignete Soforthärtungsmittel entsprechen folgenden Formeln

35

128

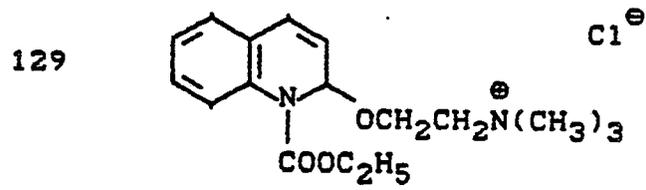


40

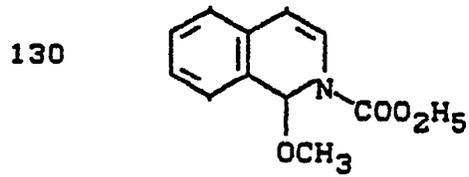
45

50

55



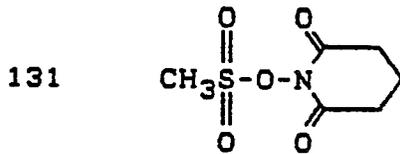
5



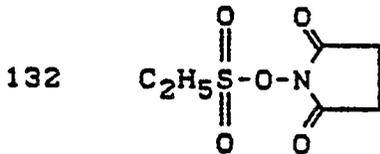
10

(JP-OS 38 540/75)

15



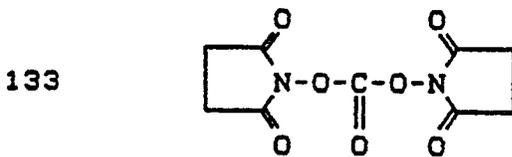
20



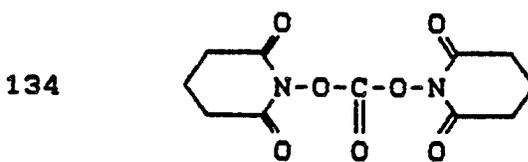
25

(JP-OS 93 470/77)

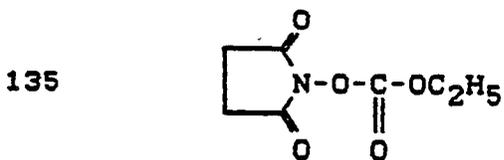
30



35



40



45

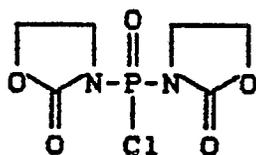
50

55

(JP-OS 43 353/81)

136

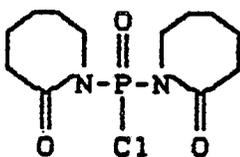
5



10

137

15

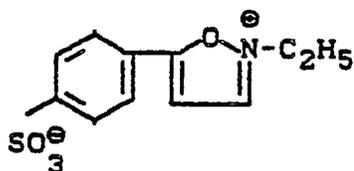


(JP 113 929/83)

20

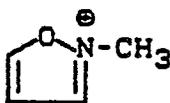
138

25



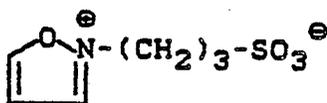
30

139



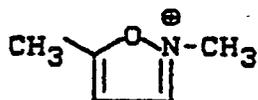
35

140



40

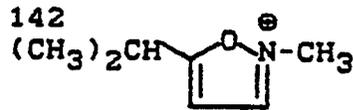
141



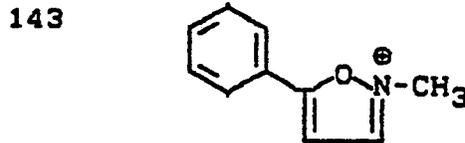
45

50

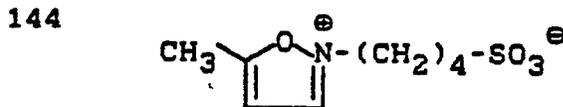
55



5



10



15

(US-PS 3 321 313)

20

Die Verbindungen (a) sind besonders bevorzugt.

Das verwendete zu härtende Bindemittel in den Schichten, die dem erfindungsgemäßen Härtungsverfahren unterworfen werden, ist ein porteinartiges Bindemittel, das freie Aminogruppen und freie Carboxylgruppen enthält. Gelatine ist ein bevorzugtes Beispiel. In fotografischen Aufzeichnungsmaterialien wird hauptsächlich Gelatine als Bindemittel für die lichtempfindlichen Substanzen, die farbgebenden Verbindungen und gegebenenfalls weitere Zusätze verwendet. Häufig weisen solche Aufzeichnungsmaterialien eine Vielzahl verschiedener Schichten auf. Die Härtung mittels Soforthärter wird meist in der Weise durchgeführt, daß das Härtungsmittel im Überschuß als letzte Schicht auf die zu härtenden Schichten aufgetragen wird, wobei der Härtungsbeschichtungslösung weitere Substanzen, wie UV-Absorber, Antistatika, Mattierungsmittel und polymere organische Teilchen zugesetzt werden können.

Das Auftragen der das Härtungsmittel enthaltenden Schicht kann gleichzeitig mit oder nach dem Guß der übrigen Schichten mittels Kaskaden- oder Vorhanggießern erfolgen. Die Gießtemperatur kann dabei in weiten Bereichen variiert werden, z. B. zwischen 45 und 5 °C vorzugsweise zwischen 38 und 18 °C.

Die Schichtdicke des Härtungsbegusses liegt beispielsweise zwischen 0,2 und 2,5 µm. Weiter Zusätze wie UV-Absorber, Farbkorrekturfarbstoffe, Antistatika und anorganische oder organische feste Teilchen, die beispielsweise als Mattierungsmittel oder Abstandshalter verwendet werden, können der härtungsmittelhaltigen Schicht zugesetzt sein. Geeignete UV-Absorber sind beispielsweise in US-A-3 253 921, DE-C-20 36 719 und EP-A-0 057 160 beschrieben.

Als anorganische feste Teilchen eignen sich beispielsweise Siliziumdioxid, Magnesiumdioxid, Titandioxid und Calciumcarbonat. Solche Materialien werden vielfach verwendet um die äußersten Schichten von fotografischen Aufzeichnungsmaterialien zu mattieren und auf diese Weise ihre Klebrigkeit zu vermindern. Auch fest Teilchen organischer Natur, die alkalilöslich oder alkalionlöslich sein können, eignen sich für diesen Zweck. Durch solche Teilchen, auch als Abstandshalter bezeichnet, wird in der Regel die Oberfläche aufgeraut, so daß hierdurch die Oberflächeneigenschaften, insbesondere die Haft- bzw. Gleiteigenschaften modifiziert werden können. Polymethylmethacrylat ist ein Beispiel für alkalionlösliche Abstandshalter. Alkalilösliche Abstandshalter sind beispielsweise in DE-A-34 24 893 beschrieben. Auch teilchenförmige organische Polymere mit reaktiven Gruppen, insbesondere solchen reaktiven Gruppen, die mit dem Bindemittel reagieren, wie beispielsweise in DE-A-35 44 212 beschrieben, können als sogenannte Hartmacher zugefügt werden.

Um der Gießlösung für die härtungsmittelhaltige Teilschicht, die vergleichsweise wenig oder gar kein Bindemittel enthält, die erforderliche Gießviskosität zu verleihen, ist es zweckmäßig ihr Verdickungsmittel wie Polystyrolsulfonsäure oder Hydroxyethylcellulose zuzusetzen.

Bei den farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien, gemäß vorliegender Erfindung handelt es sich um mehrschichtige Materialien, die mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten oder Emulsionsschichteneinheiten mit unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit aufweisen. Als Emulsionsschichteneinheit werden dabei Schichtpakete von 2 oder mehr Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit verstanden. Schichten gleicher Spektralempfindlichkeit müssen aber nicht notwendigerweise benachbart zueinander

der angeordnet sein, sondern können auch durch andere Schichten, insbesondere auch durch Schichten anderer Spektralempfindlichkeit voneinander getrennt sein. Das Bindemittel in diesen Schichten ist in der Regel ein proteinartiges Bindemittel mit freien Carboxylgruppen und freien Aminogruppen, bevorzugt Gelatine. Das Schichtbindemittel kann aber neben dem proteinartigen Bindemittel bis zu 50 Gew.-% nicht proteinartige Bindemittel wie Polyvinylalkohol, N-Vinylpyrrolidon, Polyacrylsäure und deren Derivate, insbesondere Mischpolymerisate, oder Cellulosederivate sowie Gelatinederivate enthalten.

In farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien ist jeder der genannten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten bzw. Emulsionsschichteneinheiten mindestens eine farbgebende Verbindung, in der Regel ein Farbkuppler, zugeordnet, die mit Farbentwickleroxidationsprodukten unter Bildung eines nichtdiffundierenden Farbstoffes zu reagieren vermag. Zweckmäßigerweise sind die Farbkuppler nichtdiffundierend und in der lichtempfindlichen Schicht selbst oder in enger Nachbarschaft hierzu untergebracht. Die den zwei oder mehr Teilschichten einer Emulsionsschichteneinheit zugeordneten Farbkuppler brauchen nicht notwendigerweise identisch zu sein. Sie sollen lediglich bei der Farbentwicklung die gleiche Farbe ergeben, normalerweise eine Farbe, die komplementär ist zu der Farbe des Lichtes, gegen das die lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten empfindlich sind.

Den rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist folglich mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbgebildes zugeordnet, in der Regel ein Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp. Besonders hervorzuheben sind beispielsweise Blaugrünkuppler, wie sie beschrieben sind in US-A-2 474 293, US-A-2 367 531, US-A-2 895 826, US-A-3 772 002, EP-A-0 028 099, EP-A-0 112 514.

Den grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist in der Regel mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbgebildes zugeordnet, wobei üblicherweise Farbkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons oder des Indazolons Verwendung finden. Weiter kommen als Purpurkuppler auch Cyanacetylverbindungen, Oxazolone, und Pyrazoloazole in Frage. Besonders hervorzuheben sind beispielsweise Purpurkuppler, wie sie in US-A-2 600 788, US-A-4 383 027, DE-A-1 547 803, DE-A-1 810 464, DE-A-24 08 665, DE-A-32 26 163 beschrieben sind.

Den blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten schließlich ist normalerweise mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbgebildes zugeordnet, in der Regel ein Farbkuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung. Besonders hervorzuheben sind beispielsweise Gelbkuppler, wie sie in US-A-3 408 194, US-A-3 933 501, DE-A-23 29 587, DE-A-24 56 976 beschrieben sind.

Farbkuppler dieser Arten sind in großer Zahl bekannt und in einer Vielzahl von Patentschriften beschrieben. Beispielhaft sei hier ferner auf die Veröffentlichungen "Farbkuppler" von W. Pelz, "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band III (1961) S. 111, und von K. Venkataraman in "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. 4., 341 bis 387, Academic Press (1971), verwiesen.

Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich bekanntlich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der 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 (Maskenkuppler). Zu den 2-Äquivalentkupplern sind im Prinzip auch die bekannten Weißkuppler zu rechnen, die jedoch bei Reaktion mit Farbentwickleroxidationsprodukten im wesentlichen farblose Produkte ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbentwickleroxidationsprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei entweder direkt oder nachdem aus dem primär abgespaltenen Rest eine oder mehrere weitere 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.

Geeignete DIR-Kuppler sind beispielsweise in GB-A-953 454, DE-A-1 800 420, DE-A-20 15 867, DE-A-24 14 006, DE-A-28 42 063, DE-A-34 27 235 beschrieben.

Geeignete DAR- bzw. FAR-Kuppler sind beispielsweise in DE-A-32 09 110, EP-A-0 089 834, EP-A-0 117 511, EP-A-0 118 087 beschrieben.

Da bei den DIR-, DAR- bzw. FAR-Kupplern hauptsächlich die Wirksamkeit des bei der Kupplung freigesetzten Restes erwünscht ist und es weniger auf die farbbildenden Eigenschaften dieser Kuppler ankommt, sind auch solche DIR-, DAR- bzw. FAR-Kuppler geeignet, die bei der Kupplung im wesentlichen farblose Produkte ergeben wie beispielsweise in DE-A-1 547 640 beschrieben.

Der abspaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, so daß bei der Reaktion mit Farbwickleroxida-
tionsprodukten Kupplungsprodukte z.B. Farbstoffe erhalten werden können, die diffusionsfähig sind oder
zumindest eine schwache bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen wie beispielsweise in US-A-4 420
556 beschrieben.

5 Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise 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-0 027 284, US-
A-4 080 211 beschrieben. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von
ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition
oder Polykondensation erhalten werden.

10 Über die genannten Bestandteile hinaus können die Schichten des nach dem erfindungsgemäßen
Verfahren zu härtenden farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials weitere Zusätze enthalten, zum Beispiel
Antioxidantien, farbstoffstabilisierende Mittel und Mittel zur Beeinflussung der mechanischen und elektrosta-
tischen Eigenschaften. Um die nachteilige Einwirkung von UV-Licht auf die mit dem erfindungsgemäßen
farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial hergestellten Farbbilder zu vermindern oder zu vermeiden, kön-
15 nen auch die zu härtenden Schichten UV-Licht absorbierende Verbindungen enthalten.

Das als lichtempfindlicher Bestandteil in dem fotografischen Material befindliche Silberhalogenid kann
als Halogenid Chlorid, Bromid oder Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. Vorzugsweise besteht das
Silberhalogenid aus 15 bis 100 Mol-% Chlorid, 0 bis 85 Mol-% Bromid und 0 bis 2 Mol-% Iodid. Der
mittlere Teilchendurchmesser beträgt vorzugsweise 0,2 bis 0,6 μm . Die Silberhalogenide können mit Rh, Ir,
20 Cd oder Pb dotiert und mit Schwefelverbindungen oder einer Kombination von Schwefel- und Goldverbin-
dungen gereift sein.

Die Silberhalogenidemulsionen können aber auch mindestens 80 Mol-% Chlorid, vorzugsweise 95 bis
100 Mol-% Chlorid, 0 bis 5 Mol-% Bromid und 0 bis 1 Mol-% Iodid enthalten.

25

Beispiel 1

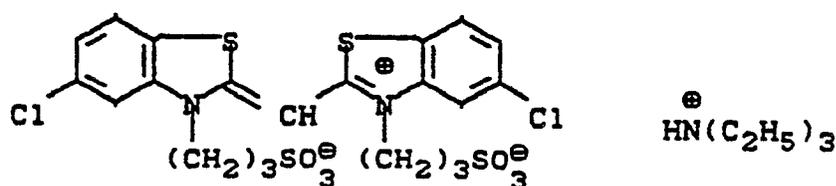
Ein Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier wurde mit folgenden Schichten
versehen. Die Mengenangaben beziehen sich auf 1 m^2 .

30 1. Eine Substratschicht aus 200 mg Gelatine mit KNO_3 -und Chromalaunzusatz.
2. Eine Haftschrift aus 320 mg Gelatine.
3. Eine blauempfindliche Silberbromidchloridemulsionsschicht (20 mol-% Chlorid) aus 450 mg
 AgNO_3 mit 1600 mg Gelatine, 1,0 mmol Gelbkuppler, 27,7 mg 2,5-Dioctylhydrochinon und 650 mg
Trikrätylphosphat.

35

Die Emulsion wurde durch Doppeleinlauf mit einer Korngröße von 0,8 μm hergestellt, in der üblichen
Weise geflockt, gewaschen und mit Gelatine redispersiert. Das Gewichtsverhältnis Gelatine-Silber (als
 AgNO_3) betrug 0,5. Die Emulsion wurde anschließend mit 60 μmol Thiosulfat pro mol Ag zur optimalen
Empfindlichkeit gereift, für den blauen Spektralbereich mit einer Verbindung der Formel

40



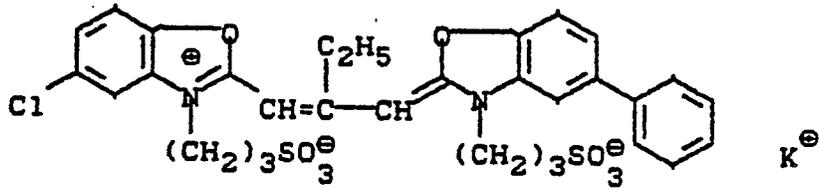
sensibilisiert und stabilisiert.

50 4. Eine Zwischenschicht aus 1200 mg Gelatine, 80 mg 2,5-Dioctylhydrochinon und 100 mg Trikrätyl-
phosphat.

5. Eine grünempfindliche Silberbromidchloridemulsionsschicht (20 mol-% Chlorid) aus 530 mg
 AgNO_3 mit 750 mg Gelatine sensibilisiert mit der Verbindung der Formel

55

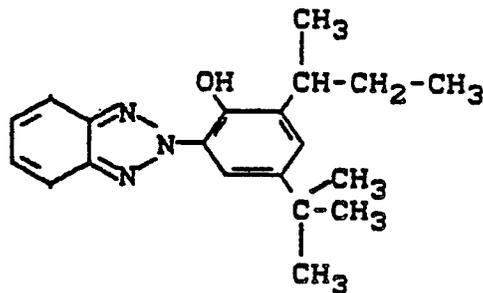
5



10 0,625 mmol Purpurkuppler, 118 mg α -(3-t-Butyl-4-hydroxyphenoxy)-myristinsäureethylester, 43 mg 2,5-Dioctylhydrochinon, 343 mg Dibutylphthalat und 43 mg Trikresylphosphat.

6. Eine Zwischenschicht aus 1550 mg Gelatine, 285 mg eines UV-Absorbers der Formel

15



20

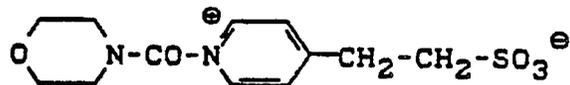
25 80 mg Dioctylhydrochinon und 650 mg Trikresylphosphat.

7. Eine rotempfindliche Silberbromidchloridemulsionsschicht (20 mol-% Chlorid) aus 400 mg AgNO_3 mit 1470 mg Gelatine mit den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Verbindungen sensibilisiert, 0,780 mmol Blaugrünkuppler, 285 mg Dibutylphthalat und 122 mg Trikresylphosphat.

30 8. Eine Schutzschicht aus 1200 mg Gelatine, 134 mg eines UV-Absorbers gemäß 6. Schicht und 240 mg Trikresylphosphat.

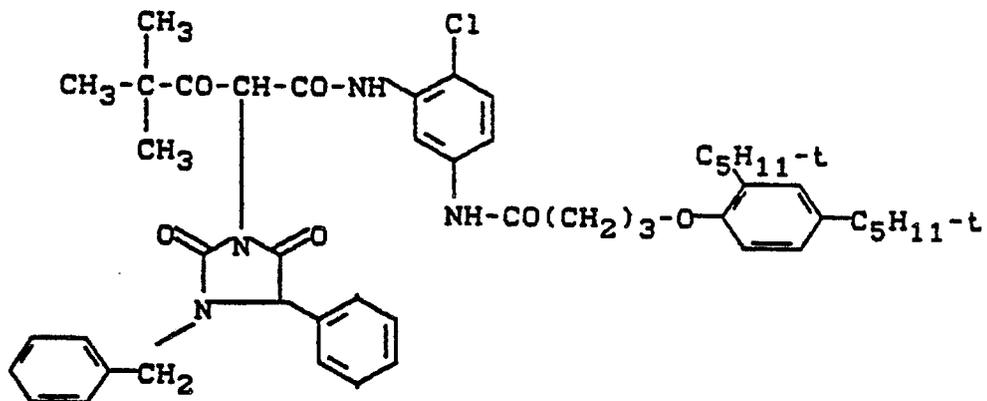
9. Eine Härtungsschicht aus 400 mg Gelatine und 400 mg Härtungsmittel der Formel

35

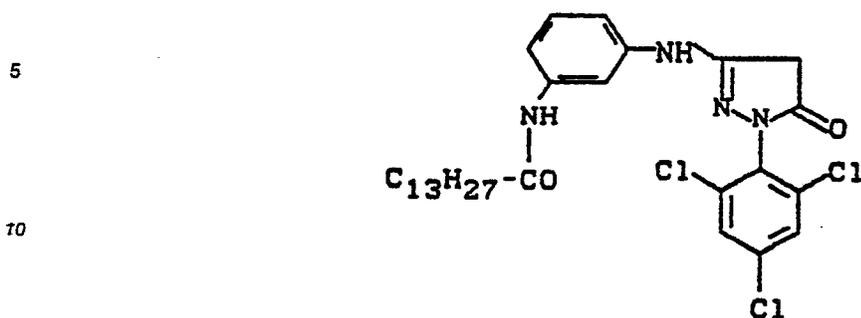
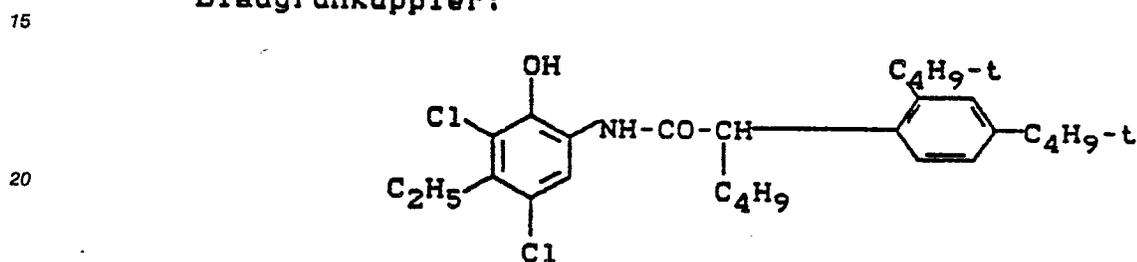


Als Farbkuppler wurden folgende Verbindungen verwendet:

40



55

Purpurkuppler :**Blaugrünkuppler :**

25

Beispiel 2

30 Das Beispiel entsprach Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß in der 3. Schicht eine Silberchloridemulsion (100 mol-% Chlorid) eingesetzt wurde.

Die Emulsion wurde durch Doppeleinlauf mit einer Korngröße von 0,40 µm hergestellt, in der üblichen Weise geflockt, gewaschen und mit Gelatine redispersiert. Das Gewichtsverhältnis Gelatine-Silber (als AgNO₃) betrug 0,5. Die Emulsion wurde anschließend mit 20 µmol Thiosulfat, 1,5 µmol HAuCl₄ und 15 µmol NH₄SCN pro mol Ag zur optimalen Empfindlichkeit gereift, für den blauen Spektralbereich sensibilisiert und stabilisiert.

In der 5. und 7. Schicht wurde die gleiche Emulsion eingesetzt, allerdings für den grünen bzw. roten Spektralbereich sensibilisiert.

40

Sensitometrische Auswertung

Probe 1: unbehandelt

Probe 2: 24 Stunden bei 80 % r.F. und 23 ° C gelagert.

45

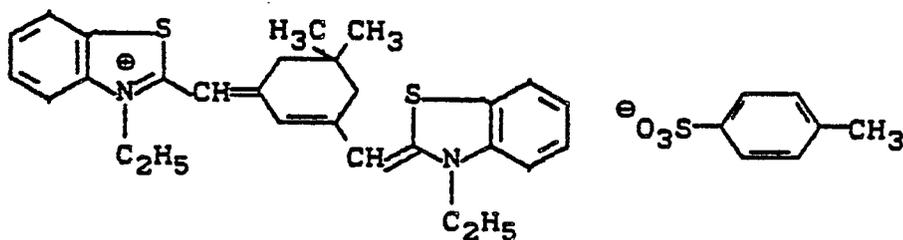
Anschließend wurden die Proben durch einen Stufenkeil belichtet. Die Proben des Beispiels 1 und des Vergleichs zu Beispiel 1 wurden im EP2-Prozess, Proben des Beispiels 2 und des Vergleichs zu 2 im RA-4-Prozess entwickelt.

Die Dichtemessung erfolgte hinter Rotfilter, die Empfindlichkeit wurde bei D = 0,6 bestimmt.

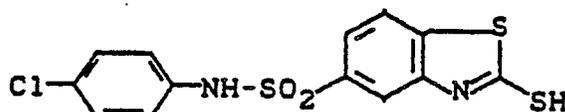
50

55

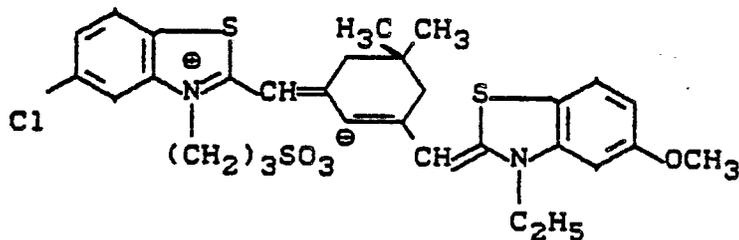
	Rotsensibilisierung	Empfindlichkeit E (log It)			
		Probe 1	Probe 2	ΔE (log It)	
5	Beispiel 1	173 μ Mol Verbindung 1/Mol Ag 1430 μ Mol Verbindung 2/Mol Ag	1,330	1,326	-0,004
	Vergleich zu Beispiel 1	173 μ Mol Verbindung 3/Mol Ag	1,319	1,243	-0,087
10	Beispiel 2	173 μ Mol Verbindung 1/Mol Ag 1430 μ Mol Verbindung 2/Mol Ag	1,284	1,271	-0,013
	Vergleich zu Beispiel 2	173 μ Mol Verbindung 3/Mol Ag	1,262	1,225	-0,038
15	Vergleich zu Beispiel 2	173 μ Mol Verbindung 3/Mol Ag 1430 μ Mol Verbindung 2/Mol Ag	0,986	0,928	-0,058



Verbindung 1



Verbindung 2

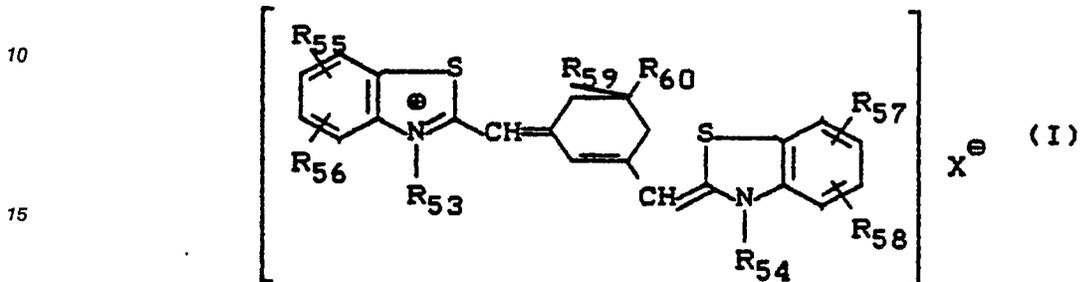


Verbindung 3

50 Es zeigt sich, daß bei Verwendung der erfindungsgemäßen Rotsensibilisatoren durch Zusatz des "Potenzators" ein Abfallen der Empfindlichkeit bei Lagerung vermieden wird. Eine Kombination nicht-erfindungsgemäßer Sensibilisatoren mit dem "Potenzator" zeigt dieses Ergebnis nicht und zudem auch im ungelagerten Zustand eine niedrige Empfindlichkeit und dadurch bedingt eine unerwünscht flache Gradu-
55 tion.

Ansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das auf einem reflektierenden Schichtträger mindestens eine blauempfindliche, mindestens eine grünempfindliche und mindestens eine rot empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und gegebenenfalls weitere nicht lichtempfindliche Bindemittelschichten enthält, deren Bindemittel mit einem Soforthärtungsmittel gehärtet ist, wobei die rot empfindliche Schicht mit wenigstens einer Verbindung der Formel



20 worin
R₅₃ und R₅₄ Alkyl,
R₅₅, R₅₆, R₅₇ und R₅₈ Wasserstoff, Halogen Alkyl, Alkoxy, einen Rest der Formel



30 Aryl, oder R₅₅ und R₅₆ gemeinsam, bzw. R₅₇ und R₅₈ gemeinsam eine Methylendioxygruppe oder die restlichen Glieder eines ankondensierten Benzolrings

R₅₉ und R₆₀ Alkyl,
R₆₁ Wasserstoff oder Methyl,
X[⊖] ein Anion, und
n eine Zahl von 1 bis 5 bedeuten und

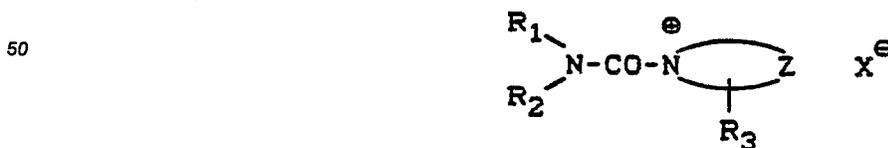
35 das Kation keine Sulfonsäuregruppen kovalent gebunden enthält,
und wenigstens einer Mercaptoverbindung des Oxazins, Oxazols, Thiazols, Thidiazols, Imidazols oder Tetrazols, die durch ein Halogenatom, eine Sulfonsäure-, Sulfonamid-, Carboxyl-, Alkylsulfon- oder Phenylgruppe oder einen anellierten Benzolrest, der seinerseits durch die genannten Gruppen substituiert sein kann, substituiert sein kann, sensibilisiert ist.

40 2. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Soforthärter in einer Menge von 0,1 bis 5 mMol/m² eingesetzt wird.

3. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Soforthärter in einer Menge von 0,5 bis 1,7 mMol/m² eingesetzt wird.

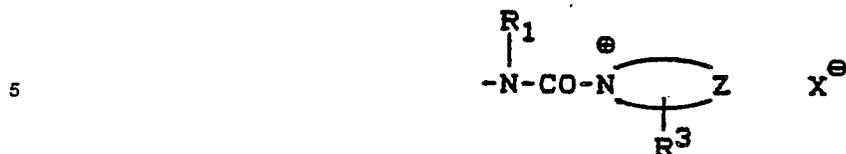
45 4. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Silberhalogenid aus 15 bis 100 Mol-% Chlorid, 0 bis 85 Mol-% Bromid und 0 bis 2 Mol-% Iodid besteht und einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,2 bis 0,6 µm aufweist.

5. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Soforthärter der Formel



55 entspricht, worin
R₁ Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,
R₂ die gleiche Bedeutung wie R₁ hat oder Alkylen, Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die

zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel

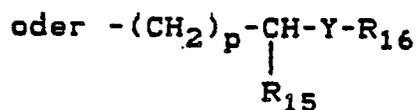


10 verknüpft ist, oder

R₁ und R₂ zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

R₃ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, -NR₄-COR₅, -(CH₂)_m-NR₈R₉, -(CH₂)_n-CONR₁₃R₁₄

15



20

oder ein Brückenglied oder eine direkte Bindung an eine Polymerkette steht, wobei

R₄, R₆, R₇, R₉, R₁₄, R₁₅, R₁₇, R₁₈, und R₁₉ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

R₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder NR₆R₇,

25

R₈ -COR₁₀

R₁₀ NR₁₁R₁₂

R₁₁ C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R₁₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R₁₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

30

R₁₆ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, COR₁₈ oder CONHR₁₉,

m eine Zahl 1 bis 3

n eine Zahl 0 bis 3

p eine Zahl 2 bis 3 und

Y O oder NR₁₇ bedeuten oder

35

R₁₃ und R₁₄ gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome darstellen, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

Z die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und

40

X[⊖] ein Anion bedeuten, das mit dem übrigen Molekül über eine kovalente Bindung verknüpft sein kann.

6. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung I in einer Menge von 0,05 bis 0,25 µMol/Mol Ag und die Verbindung II in einer Menge von 0,45 bis 3,00 µMol/Mol Ag eingesetzt werden.

45

7. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Silberhalogenid aus mindestens 80 Mol-% Chlorid besteht.

8. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Silberhalogenid aus 95 bis 100 Mol-% Chlorid, 0 bis 5 Mol-% Bromid und 0 bis 1 Mol-% Iodid besteht.

50

55