



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
06.09.95 Patentblatt 95/36

⑤① Int. Cl.⁶ : **G03C 1/34**

②① Anmeldenummer : **90124876.5**

②② Anmeldetag : **20.12.90**

⑤④ **Fotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

③⑩ Priorität : **10.03.90 DE 4007731**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
25.09.91 Patentblatt 91/39

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
06.09.95 Patentblatt 95/36

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
BE DE FR GB IT

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 107 488
EP-A- 0 369 235
US-A- 3 157 509

⑦③ Patentinhaber : **Agfa-Gevaert AG**
Kaiser-Wilhelm-Allee
D-51373 Leverkusen (DE)

⑦② Erfinder : **Öhlschläger, Hans, Dr.**
Am Katterbach 34
D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)
Erfinder : **Morcher, Bernhard, Dr.**
Nietzschestrasse 9
D-5090 Leverkusen (DE)
Erfinder : **Rosenhahn, Lothar, Dr.**
Morgengraben 16
D-5000 Köln 80 (DE)
Erfinder : **Sommer, Friedhelm**
Walter-Flex-Strasse 19
D-5090 Leverkusen (DE)
Erfinder : **Stetzer, Thomas, Dr.**
An der Ruthen 4
D-5000 Köln 80 (DE)

EP 0 447 657 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und mindestens einer darauf angeordneten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht.

Erfindungsgemäß enthält das Material spezielle Triazole als Antischleiermittel sowie besondere heterocyclische Mercaptoverbindungen als Stabilisatoren.

Aufzeichnungsmaterialien mit lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen, insbesondere chemisch sensibilisierte, neigen bekanntlich zur Bildung von Schleier, hervorgerufen durch Keime, die ohne Belichtung entwickelbar sind.

Es ist bekannt, fotografischen Silberhalogenidemulsionen zur Verminderung der Schleierbildung sogenannte Antischleiermittel oder Stabilisierungsmittel zuzusetzen, z. B. heterocyclische Verbindungen, die Schwefel, beispielsweise in Form einer Mercaptogruppe, enthalten.

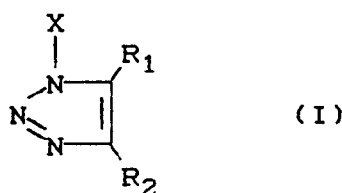
Beispielsweise sei hingewiesen auf die deutschen Auslegeschriften 1 183 371 (GB 1 067 066), 1 189 380 (US 3 364 028 und 3 365 294), 1 597 503 (US 3 615 617), DE 1 979 027, auf die deutschen Offenlegungsschriften 1 522 363 (GB 1 186 441), 2 042 533 (US 3 761 278), 2 130 031 und 2 308 530.

Desweiteren werden diese Verbindungen zur Anpassung der Empfindlichkeit der Emulsionen an die vorgegebene Norm verwendet.

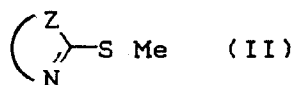
Bei der Verwendung der oben zitierten, üblichen Antischleiermittel zur Senkung der Empfindlichkeit tritt als unerwünschter Nebeneffekt eine Verflachung der Gradationskurve der jeweiligen Silberhalogenidemulsion auf.

Aufgabe der Erfindung war es nun, ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial zu entwickeln, bei dem die Empfindlichkeit und die Gradation der Silberhalogenidemulsionen unabhängig voneinander gesteuert werden können.

Gegenstand der Erfindung ist ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und mindestens einer darauf angeordneten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionsschicht ein Antischleiermittel der Formel (I)



sowie einen Stabilisator der Formel (II) in einer Menge von 10^{-5} - 10^{-2} Mol pro Mol Silberhalogenid



enthält, worin

X H, ein Kation eines Metallatoms oder eines Nichtmetallrestes, eine Gruppe mit kovalenter Bindung zu dem Stickstoffatom des Triazols, die erst bei der Verarbeitung des Materials unter Freisetzung des Triazols gespalten wird,

R₁ H, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₉-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₀-Aryl, SR₃

R₂ H, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₉-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₅-C₁₀-Heteroaryl, Cl, Br, -COOR₃, -COR₃, -OCOR₃,

R₃ gegebenenfalls substituiertes C₁-C₉-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₅-C₁₀-Heteroaryl,

Me H, NH₄, Alkalimetalle wie Na, K, ein zweiwertiges Kation wie Zn oder Ca oder ein Kation eines Nichtmetallrestes wie Triethylammonium

Z die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes benötigten Glieder, beispielsweise zur Vervollständigung der folgenden Ringe:

Imidazol, Oxazol, Thiazol, Selenazol, Triazol, Thiadiazol, Oxadiazol, Tetrazol, Pyridin, Pyrimidin, Triazin sowie deren Benzo- und Naphthoderivate.

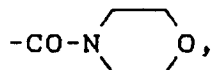
Die heterocyclischen Verbindungen können weiter substituiert sein, beispielsweise durch Fluor, Chlor, Brom, gegebenenfalls auch durch substituierte Alkylgruppen mit vorzugsweise bis zu 8 C-Atomen wie Methyl,

Ethyl, Isopropyl, Alkenyl wie Allyl, Cycloalkyl wie Cyclohexyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl wie Phenyl oder Naphthyl, Hydroxy, Alkoxy mit vorzugsweise bis zu 6 C-Atomen wie Methoxy oder Butoxy, Mercapto, Alkylthio mit vorzugsweise bis zu 6 C-Atomen wie Methylthio, Butylthio, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, Sulfo, gegebenenfalls substituiertes Sulfonamid, Nitro, Amino, mit Alkyl, Aryl oder Acyl substituiertes Amino, wie Butylamino oder Acetylamino.

Beispiele für Kationen eines Metallatoms gemäß Gruppe X sind Na^+ , K^+ , Mg^{2+} und Zn^{2+} ; ein Kation eines Nichtmetallrestes stellt beispielsweise NH_4^+ dar.

Geeignete Heteroarylreste sind z.B.: Thiophen, Furan, 1,2,4-Triazol und Pyridin.

Für an das Stickstoffatom kovalent gebundene, bei der Verarbeitung des fotografischen Materials abspaltbare Gruppen, dienen folgende Beispiele:



$-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und SO_2-CH_3 .


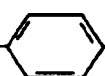
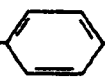
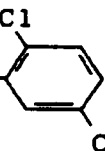
Geeignete Substituenten der Reste R_1 , R_2 und R_3 sind auf dem Gebiet der fotografischen Antischleiermittel übliche Substituenten wie Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, C_1 - C_4 -Alkoxygruppen, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, C_6 - C_{10} -Aryloxycarbonyl und C_1 - C_4 -Alkylcarbonyloxy.

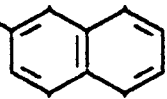



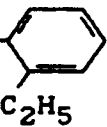
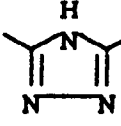
Aryl- und Heteroaryl können weiterhin mit C_1 - C_8 -Alkyl substituiert sein.

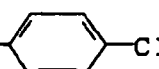
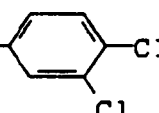
Stand der Technik nach Artikel 54 (3) EPÜ ist EP-A-0 369 235. Hier werden Antischleiermittel der Formel (I) und Stabilisatoren der Formel (II) bereits beschrieben.

Geeignete Beispiele der erfindungsgemäßen Verbindungen (I), bei denen die Gruppe X jeweils Wasserstoff darstellt, sind nachfolgend aufgeführt:

	R_1	R_2
A-1	$-\text{S}-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	H
A-2	$-\text{S}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	H
A-3	$-\text{S}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	H
A-4	$-\text{S}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	H

	R_1	R_2	
5	A-5	$\begin{array}{c} -S-CH-C_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$	H
10	A-6	$\begin{array}{c} -S-CH-(CH_2)_2CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	H
15	A-7	$-S-CH_2-CH_2OCO-$ 	H
20	A-8	$-S-CH_2-CH_2OCO-$ 	H
25	A-9	$-S-CH_2-CH_2OCO-$ 	H
30	A-10	$-S-CH_2-CH_2OCO-$ 	H
35	A-11	$-S-CH_2CH_2-COOC_3H_7$	H
	A-12	$-S-CH_2-C\equiv CH$	H
	A-13	$-S-CH_2-OCOC(CH_3)_3$	H
40	A-14	$-S-CH_2CH_2-OCO(CH_2)_4CH_3$	H
45	A-15	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -S-CH_2-C-COOC_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$	H
	A-16	$-S-(CH_2)_5CH_3$	$-COOCH_3$
	A-17	$-CH_3$	$\begin{array}{c} -COO-CH-CH_2CH(CH_3)_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$

		R ₁	R ₂
5	A-18	-CH ₃	-COO-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ CH ₃
	A-19	-CH ₃	-COO-(CH ₂) ₆ -CH ₃
10	A-20	-CH ₃	-COO-(CH ₂) ₈ -CH ₃
	A-21	-CH ₃	-COO-(CH ₂) ₅ -CH ₃
15	A-22	-CH ₃	-COO-(CH ₂) ₇ -CH ₃
	A-23	-CH ₃	-COO-(CH ₂) ₂ -S-C ₂ H ₅
	A-24	-CH ₃	-COO-CH ₂ -COO(CH ₂) ₃ CH ₃
20	A-25	-CH ₃	-COO- 
25	A-26	-S-C ₂ H ₅	-COO-(CH ₂) ₂ -S-C ₂ H ₅
	A-27	-H	
30	A-28	-S-(CH ₂) ₃ CH ₃	-COO- 
35	A-29	-CH ₂ -S-(CH ₂) ₃ -CH ₃	-COO-C ₂ H ₅
	A-30	-CH ₃	-COO-  -COO-(CH ₂) ₂ -CH ₃
40	A-31	-CH ₃	-COO-  C ₂ H ₅
45	A-32	-CH ₃	 S-(CH ₂) ₄ CH ₃

	R_1	R_2	
5	A-33	$-S-CH_3$	$-CO-$ 
10	A-34	$-S-CH_3$	$-CO-$ 

Die erfindungsgemäßen Antischleiermittel werden in einer Menge von 10^{-5} bis 10^{-2} , vorzugsweise von $0,5$ bis 5×10^{-3} Mol pro Mol Silberhalogenid eingesetzt.

Die Herstellung der Verbindungen erfolgt nach bekannten Methoden, wie sie beispielsweise in der Literatur beschrieben werden:

Für R_1 = Alkyl, Aryl und R_2 = Carbonsäureestergruppe in Klein et al.; J. Heterocyclic Chem. 13, 589 (1976). Der Austausch der Alkoholkomponente des Esters kann durch Umesterung unter Natriumalkoholat-Katalyse bei 60 bis 100°C vorgenommen werden.

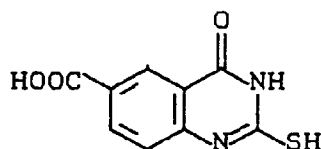
Für R_1 = Alkylthio und R_2 = Carbonsäureestergruppe in Nemeryuk et al., Coll. Czech. Chem. Commun. 51, 215 (1981) und Goerdeler et al., Ber. 99, 1618 (1966).

Für R_1 = Alkylthio und R_2 = Alkanoyl oder Aroyl in R. T. Chakrasuli et al., Synthesis 1988, 453.

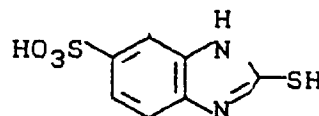
Aus 5-Mercapto-1,2,3-triazol sind beispielsweise durch Alkylierung mit Alkylbromiden Alkylthio-1,2,3-triazole zugänglich. 1,2,4-Triazol-substituierte 1,2,3-Triazole sind durch Ringeschlußreaktion eines 1,2,3-Triazolcarbonsäureesters mit Thiosemicarbazid auf übliche Weise herzustellen.

Geeignete Beispiele für die erfindungsgemäßen Stabilisatoren (II) sind die folgenden Verbindungen:

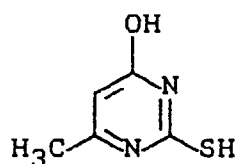
Y1



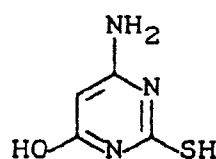
Y2



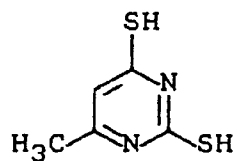
Y3



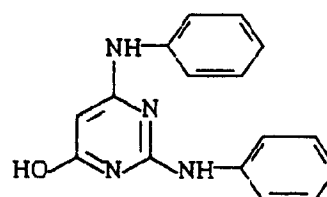
Y4



Y5

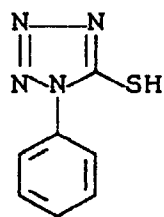


Y6



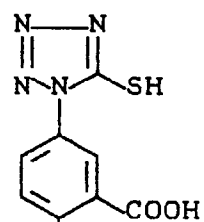
Y7

5



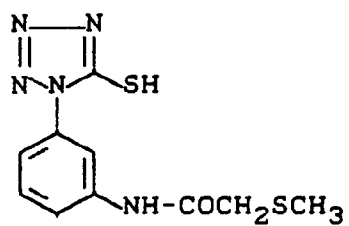
10

Y8



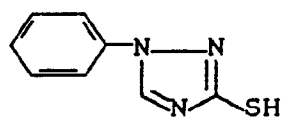
Y9

15



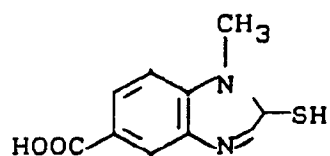
20

Y10



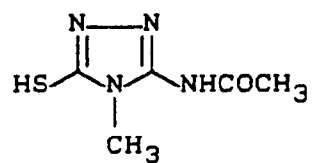
Y11

25



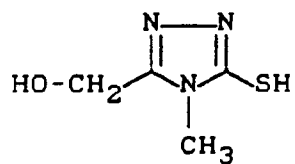
30

Y12



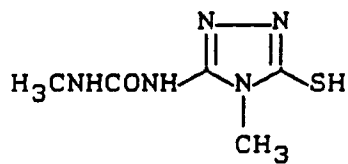
Y13

35



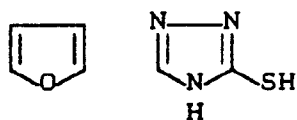
40

Y14



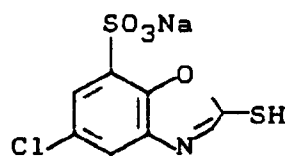
Y15

45



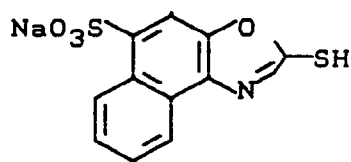
50

Y16

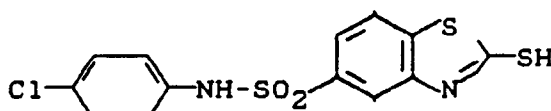


55

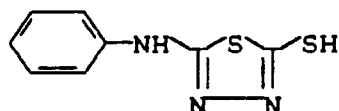
Y17



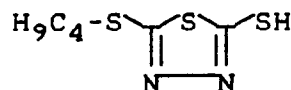
Y18



Y19



Y20



Beispiele für fotografische Materialien sind Schwarzweiß-Filme, Schwarzweiß-Papier, Schwarzweißumkehrfotografisches Papier, Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, Farbpositivfilme, farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier, farbempfindliche Materialien für das Farbdiffusionstransfer-Verfahren oder das Silberfarb-Bleichverfahren.

Bevorzugt sind farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien mit einem Schichtträger und mindestens drei darauf angeordneten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit, denen ein Gelbkuppler, ein Purpurkuppler und ein Blaugrünkuppler jeweils spektral zugeordnet ist, insbesondere Farbumkehrmaterialien.

Geeignete Träger zur Herstellung farbfotografischer Materialien sind z.B. Filme und Folien von halbsynthetischen und synthetischen Polymeren, wie Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylenterephthalat und Polycarbonat und mit einer Barytschicht oder α -Olefinpolymer-schicht (z.B. Polyethylen) laminiertes Papier. Diese Träger können mit Farbstoffen und Pigmenten, beispielsweise Titandioxid, gefärbt sein. Sie können auch zum Zwecke der Abschirmung von Licht schwarz gefärbt sein. Die Oberfläche des Trägers wird im allgemeinen einer Behandlung unterzogen, um die Adhäsion der fotografischen Emulsionsschicht zu verbessern, beispielsweise einer Corona-Entladung mit nachfolgendem Antrag einer Substratschicht.

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

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

Als Bindemittel wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere synthetische, halbsynthetische oder auch natürlich vorkommende Polymere ersetzt werden. Synthetische Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyacrylamide, Polyacrylsäure und deren Derivate, insbesondere deren Mischpolymerisate. Natürlich vorkommende Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise andere Proteine wie Albumin oder Casein, Cellulose, Stärke oder Alginate. Halbsynthetische Gelatineersatzstoffe sind in der Regel modifizierte Naturprodukte. Cellulosederivate wie Hydroxyalkylcellulose, Carboxymethylcellulose und Phthalylcellulose sowie Gelatinederivate, die durch Umsetzung mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln oder durch Aufpfropfung von polymerisierbaren Monomeren erhalten worden sind, sind Beispiele hierfür.

Die Bindemittel sollen über eine ausreichende Menge an funktionellen Gruppen verfügen, so daß durch Umsetzung mit geeigneten Härtungsmitteln genügend widerstandsfähige Schichten erzeugt werden können. Solche funktionellen Gruppen sind insbesondere Aminogruppen, aber auch Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und aktive Methylengruppen.

Die vorzugsweise verwendete Gelatine kann durch sauren oder alkalischen Aufschluß erhalten sein. Es kann auch oxidierte Gelatine verwendet werden. Die Herstellung solcher Gelatinen wird beispielsweise in The Science and Technology of Gelatine, herausgegeben von A.G. Ward und A. Courts, Academic Press 1977, Seite 295 ff beschrieben. Die jeweils eingesetzte Gelatine soll einen möglichst geringen Gehalt an fotografisch aktiven Verunreinigungen enthalten (Inertgelatine). Gelatinen mit hoher Viskosität und niedriger Quellung sind besonders vorteilhaft.

Das als lichtempfindlicher Bestandteil in dem fotografischen Material befindliche Silberhalogenid kann als

Halogenid Chlorid, Bromid oder Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. Beispielsweise kann der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 15 Mol-% aus Iodid, zu 0 bis 100 Mol-% aus Chlorid und zu 0 bis 100 Mol-% aus Bromid bestehen. Im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrfilmen werden üblicherweise Silberbromidiodidemulsionen, im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrpapier üblicherweise Silberchloridbromidemulsionen verwendet. Es kann sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können Vorzugsweise können aber auch plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevorzugt wenigstens 5:1 ist, wobei 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 wesentlich größer als 5:1 ist, z.B. 12:1 bis 30:1.

Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kornbereich (core/ shell), wobei die Halogenidzusammensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, wie z.B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unterschiedlich sind. Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2 µm und 2,0 µm, die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Homodisperse Korngrößenverteilung bedeutet, daß 95 % der Körner nicht mehr als $\pm 30\%$ von der mittleren Korngröße abweichen. Die Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenztriazolat oder Silberbehenat.

Es können zwei oder mehrere Arten von Silberhalogenidemulsionen, die getrennt hergestellt werden, als Mischung verwendet werden.

Die fotografischen Emulsionen können nach verschiedenen Methoden (z.B. P. Glafkides, Chimie et Physique Photographique, Paul Montel, Paris (1967), G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, The Focal Press, London (1966), V.L. Zelikman et al, Making and Coating Photographic Emulsions, The Focal Press, London (1966) aus löslichen Silbersalzen und löslichen Halogeniden hergestellt werden.

Die Fällung des Silberhalogenids erfolgt bevorzugt in Gegenwart des Bindemittels, z.B. der Gelatine und kann im sauren, neutralen oder alkalischen pH-Bereich durchgeführt werden, wobei vorzugsweise Silberhalogenidkomplexbildner zusätzlich verwendet werden. Zu letzteren gehören z.B. Ammoniak, Thioether, Imidazol, Ammoniumthiocyanat oder überschüssiges Halogenid. Die Zusammenführung der wasserlöslichen Silbersalze und der Halogenide erfolgt wahlweise nacheinander nach dem single-jet- oder gleichzeitig nach dem double-jet-Verfahren oder nach beliebiger Kombination beider Verfahren. Bevorzugt wird die Dosierung mit steigenden Zuflußraten, wobei die "kritische" Zufuhrgeschwindigkeit, bei der gerade noch keine Neukeime entstehen, nicht überschritten werden sollte. Der pAg-Bereich kann während der Fällung in weiten Grenzen variieren, vorzugsweise wird das sogenannte pAg-gesteuerte Verfahren benutzt, bei dem ein bestimmter pAg-Wert konstant gehalten oder ein definiertes pAg-Profil während der Fällung durchfahren wird. Neben der bevorzugten Fällung bei Halogenidüberschuß ist aber auch die sogenannte inverse Fällung bei Silberionenüberschuß möglich. Außer durch Fällung können die Silberhalogenidkristalle auch durch physikalische Reifung (Ostwaldreifung), in Gegenwart von überschüssigem Halogenid und/oder Silberhalogenidkomplexierungsmittel wachsen. Das Wachstum der Emulsionskörner kann sogar überwiegend durch Ostwaldreifung erfolgen, wobei vorzugsweise eine feinkörnige, sogenannte Lippmann-Emulsion, mit einer schwerer löslichen Emulsion gemischt und auf letztere umgelöst wird.

Während der Fällung und/oder der physikalischen Reifung der Silberhalogenidkörner können auch Salze oder Komplexe von Metallen, wie Cd, Zn, Pb, Tl, Bi, Ir, Rh, Fe vorhanden sein.

Ferner kann die Fällung auch in Gegenwart von Sensibilisierungsfarbstoffen erfolgen. Komplexierungsmittel und/oder Farbstoffe lassen sich zu jedem beliebigen Zeitpunkt unwirksam machen, z.B. durch Änderung des pH-Wertes oder durch eine oxidative Behandlung.

Nach abgeschlossener Kristallbildung oder auch schon zu einem früheren Zeitpunkt werden die löslichen Salze aus der Emulsion entfernt, z.B. durch Nudeln und Waschen, durch Flocken und Waschen, durch Ultrafiltration oder durch Ionenaustauscher.

Die Silberhalogenidemulsion wird im allgemeinen einer chemischen Sensibilisierung unter definierten Bedingungen - pH, pAg, Temperatur, Gelatine-, Silberhalogenid- und Sensibilisatorkonzentration - bis zum Erreichen des Empfindlichkeits- und Schleieroptimums unterworfen. Die Verfahrensweise ist z.B. bei H. Frieser "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden" Seite 675-734, Akademische Verlagsgesellschaft (1968) beschrieben.

Dabei kann die chemische Sensibilisierung unter Zusatz von Verbindungen von Schwefel, Selen, Tellur und/oder Verbindungen der Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems (z.B. Gold, Platin, Palladium, Iridium) erfolgen, weiterhin können Thiocyanatverbindungen, oberflächenaktive Verbindungen, wie Thioether, heterocyclische Stickstoffverbindungen (z.B. Imidazole, Azaindene) oder auch spektrale Sensibilisatoren (be-

schrieben z.B. bei F. Hamer "The Cyanine Dyes and Related Compounds", 1964, bzw. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 18, S. 431 ff. und Research Disclosure Nr. 17643, Abschnitt III) zugegeben werden. Ersatzweise oder zusätzlich kann eine Reduktionssensibilisierung unter Zugabe von Reduktionsmitteln (Zinn-II-Salze, Amine, Hydrazinderivate, Aminoborane, Silane, Formamidinsulfinsäure) durch Wasserstoff, durch niedrigen pAg (z.B. kleiner 5) und/oder hohen pH (z.B. über 8) durchgeführt werden.

Zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Verbindungen sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- und Pentaazaindene, geeignet, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. von Birr, Z. Wiss. Phot. 47 (1952), S. 2-58 beschrieben worden. Weiter können als zusätzliche Antischleiermittel Salze von Metallen wie Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyclen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, gegebenenfalls substituierte Benztriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden.

Die Stabilisatoren können den Silberhalogenidemulsionen vor, während oder nach deren Reifung zugesetzt werden. Selbstverständlich kann man die Verbindungen auch anderen fotografischen Schichten, die einer Halogensilberschicht zugeordnet sind, zusetzen.

Die fotografischen Emulsionsschichten oder andere hydrophile Kolloidschichten des erfindungsgemäß hergestellten lichtempfindlichen Materials können oberflächenaktive Mittel für verschiedene Zwecke enthalten, wie Überzugshilfen, zur Verhinderung der elektrischen Aufladung, zur Verbesserung der Gleiteigenschaften, zum Emulgieren der Dispersion, zur Verhinderung der Adhäsion und zur Verbesserung der fotografischen Charakteristika (z.B. Entwicklungsbeschleunigung, hoher Kontrast, Sensibilisierung usw.). Neben natürlichen oberflächenaktiven Verbindungen, z.B. Saponin, finden hauptsächlich synthetische oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) Verwendung: nicht-ionische Tenside, z.B. Alkylloxidverbindungen, Glycerinverbindungen oder Glycidolverbindungen, kationische Tenside, z.B. höhere Alkylamine, quartäre Ammoniumsalze, Pyridinverbindungen und andere heterocyclische Verbindungen, Sulfoniumverbindungen oder Phosphoniumverbindungen, anionische Tenside, enthaltend eine Säuregruppe, z.B. Carbonsäure-, Sulfonsäure-, eine Phosphoniumverbindungen, anionische Tenside, enthaltend eine Säuregruppe, z.B. Carbonsäure-, Sulfonsäure-, eine Phosphorsäure-, Schwefelsäureester- oder Phosphorsäureestergruppe, ampholytische Tenside, z.B. Aminosäure- und Aminosulfonsäureverbindungen sowie Schwefel- oder Phosphorsäureester eines Aminoalkohols.

Die fotografischen Emulsionen können unter Verwendung von Methinfarbstoffen oder anderen Farbstoffen spektral sensibilisiert werden. Besonders geeignete Farbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe und komplexe Merocyaninfarbstoffe.

Eine Übersicht über die als Spektralsensibilisatoren geeigneten Polymethinfarbstoffe, deren geeignete Kombinationen und supersensibilisierend wirkenden Kombinationen enthält Research Disclosure 17643/1978 in Abteilung IV.

Insbesondere sind die folgenden Farbstoffe - geordnet nach Spektralgebieten - geeignet:

1. als Rotsensibilisatoren

9-Ethylcarbocyanine mit Benzthiazol, Benzselenazol oder Naphthothiazol als basische Endgruppen, die in 5- und/oder 6-Stellung durch Halogen, Methyl, Methoxy, Carbalkoxy, Aryl substituiert sein können sowie 9-Ethyl-naphthoxathia- bzw. -selencarbocyanine und 9-Ethyl-naphthothiaoxa- bzw. -benzimidazocarbocyanine, vorausgesetzt, daß die Farbstoffe mindestens eine Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff tragen.

2. als Grünsensibilisatoren

9-Ethylcarbocyanine mit Benzoxazol, Naphthoxazol oder einem Benzoxazol und einem Benzthiazol als basische Endgruppen sowie Benzimidazocarbocyanine, die ebenfalls weiter substituiert sein können und ebenfalls mindestens eine Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff enthalten müssen.

3. als Blausensibilisatoren

symmetrische oder asymmetrische Benzimidazo-, Oxa-, Thia- oder Selenacyanine mit mindestens einer Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Kern, sowie Apomerocyanine mit einer Rhodaniongruppe.

Auf Sensibilisatoren kann verzichtet werden, wenn für einen bestimmten Spektralbereich die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreichend ist, beispielsweise die Blauempfindlichkeit von Silberbromiden.

Den unterschiedlich sensibilisierten Emulsionsschichten werden nicht diffundierende monomere oder polymere Farbkuppler zugeordnet, die sich in der gleichen Schicht oder in einer dazu benachbarten Schicht befinden können. Gewöhnlich werden den rotempfindlichen Schichten Blaugrünkuppler, den grünempfindlichen Schichten Purpurkuppler und den blauempfindlichen Schichten Gelbkuppler zugeordnet.

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp.

Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder der Pyrazoloazole.

Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des α -Acylacetamids; geeignete Beispiele hierfür sind α -Benzoylacetanilidkuppler und α -Pivaloylacetanilidkuppler.

Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich 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 solche zu rechnen, die 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), und die Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbentwickleroxidaionsprodukten 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 Farbentwickleroxidaionsprodukten 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.

DIR-Kuppler, die Entwicklungsinhibitoren vom Azoltyp, z.B. Triazole und Benzotriazole freisetzen, sind in DE-A-24 14 006, 26 10 546, 26 59 417, 27 54 281, 27 26 180, 36 26 219, 36 30 564, 36 36 824, 36 44 416 und 28 42 063 beschrieben. Weitere Vorteile für die Farbwiedergabe, d.h., Farbtrennung und Farbreinheit, und für die Detailwiedergabe, d.h., Schärfe und Körnigkeit, sind mit solchen DIR-Kupplern zu erzielen, die z.B. den Entwicklungsinhibitor nicht unmittelbar als Folge der Kupplung mit einem oxidierten Farbentwickler abspalten, sondern erst nach einer weiteren Folgereaktion, die beispielsweise mit einer Zeitsteuergruppe erreicht wird. Beispiele dafür sind in DE-A-28 55 697, 32 99 671, 38 18 231, 35 18 797, in EP-A-157 146 und 204 175, in US-A-4 146 396 und 4 438 393 sowie in GB-A-2 072 363 beschrieben.

DIR-Kuppler, die einen Entwicklungsinhibitor freisetzen, der im Entwicklerbad zu im wesentlichen fotografisch unwirksamen Produkten zersetzt wird, sind beispielsweise in DE-A-32 09 486 und in EP-A-167 168 und 219 713 beschrieben. Mit dieser Maßnahme wird eine störungsfreie Entwicklung und Verarbeitungskonstanz erreicht.

Bei Einsatz von DIR-Kupplern, insbesondere von solchen, die einen gut diffundierbaren Entwicklungsinhibitor abspalten, lassen sich durch geeignete Maßnahmen bei der optischen Sensibilisierung Verbesserungen der Farbwiedergabe, z.B. eine differenziertere Farbwiedergabe, erzielen, wie beispielsweise in EP-A-115 304, 167 173, GB-A-2 165 058, DE-A-37 00 419 und US-A-4 707 436 beschrieben.

Die DIR-Kuppler können in einem mehrschichtigen fotografischen Material den unterschiedlichsten Schichten zugesetzt werden, z.B. auch lichtunempfindlichen oder Zwischenschichten. Vorzugsweise werden sie jedoch den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten zugesetzt, wobei die charakteristischen Eigenschaften der Silberhalogenidemulsion, z.B. deren Iodidgehalt, die Struktur der Silberhalogenidkörner oder deren Korngrößenverteilung von Einfluß auf die erzielten fotografischen Eigenschaften sind. Der Einfluß der freigesetzten Inhibitoren kann beispielsweise durch den Einbau einer Inhibitorfängerschicht gemäß DE-A-24 31 223 begrenzt werden. Aus Gründen der Reaktivität oder Stabilität kann es vorteilhaft sein, einen DIR-Kuppler einzusetzen, der in der jeweiligen Schicht, in der er eingebracht ist, eine von der in dieser Schicht zu erzeugenden Farbe abweichende Farbe bei der Kupplung bildet.

Zur Steigerung der Empfindlichkeit, des Kontrastes und der maximalen Dichte können vor allem DAR- bzw. FAR-Kuppler eingesetzt werden, die einen Entwicklungsbeschleuniger oder ein Schleiermittel abspalten. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise in DE-A-25 34 466, 32 09 110, 33 33 355, 34 10 616, 34 29 545, 34 41 823, in EP-A-89 834, 110 511, 118 087, 147 765 und in US-A-4 618 572 und 4 656 123 beschrieben.

Als Beispiel für den Einsatz von BAR-Kuppler (Bleach Accelerator Releasing Coupler) wird auf EP-A-193 389 verwiesen.

Es kann vorteilhaft sein, die Wirkung einer aus einem Kuppler abgespaltenen fotografisch wirksamen Gruppe dadurch zu modifizieren, daß eine intermolekulare Reaktion dieser Gruppe nach ihrer Freisetzung mit einer anderen Gruppe gemäß DE-A-35 06 805 eintritt.

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 (DE-A-15 47 640).

Der abspaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, so daß bei der Reaktion mit Farbentwickleroxidaionsprodukten Kupplungsprodukte erhalten werden, die diffusionsfähig sind oder zumindest eine schwache bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen (US-A-4 420 556).

Das Material kann weiterhin von Kupplern verschiedene Verbindungen enthalten, die beispielsweise einen Entwicklungsinhibitor, einen Entwicklungsbeschleuniger, einen Bleichbeschleuniger, einen Entwickler, ein Sil-

berhalogenidlösungsmittel, ein Schleiermittel oder ein Antischleiermittel in Freiheit setzen können, beispielsweise sogenannte DIR-Hydrochinone und andere Verbindungen, wie sie beispielsweise in US-A-4 636 546, 4 345 024, 4 684 604 und in DE-A-31 45 640, 25 15 213, 24 47 079 und in EP-A-198 438 beschrieben sind. Diese Verbindungen erfüllen die gleiche Funktion wie die DIR-, DAR- oder FAR-Kuppler, außer daß sie keine Kupplungsprodukte bilden.

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-27 284, 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.

Die Einarbeitung der Kuppler oder anderer Verbindungen in Silberhalogenidemulsionsschichten kann in der Weise erfolgen, daß zunächst von der betreffenden Verbindung eine Lösung, eine Dispersion oder eine Emulsion hergestellt und dann der Gießlösung für die betreffende Schicht zugefügt wird. Die Auswahl des geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmittels hängt von der jeweiligen Löslichkeit der Verbindung ab.

Methoden zum Einbringen von in Wasser im wesentlichen unlöslichen Verbindungen durch Mahlverfahren sind beispielsweise in DE-A-26 09 741 und DE-A-26 09 742 beschrieben.

Hydrophobe Verbindungen können auch unter Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln, sogenannten Ölbildnern, in die Gießlösung eingebracht werden. Entsprechende Methoden sind beispielsweise in US-A-2 322 027, US-A-2 801 170, US-A-2 801 171 und EP-A-O 043 037 beschrieben.

Anstelle der hochsiedenden Lösungsmitteln können Oligomere oder Polymere, sogenannte polymere Ölbildner Verwendung finden.

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-O 014 921, EP-A-O 069 671, EP-A-O 130 115, US-A-4 291 113.

Die diffusionsfeste Einlagerung anionischer wasserlöslicher Verbindungen (z.B. von Farbstoffen) kann auch mit Hilfe von kationischen Polymeren, sogenannten Beizenpolymeren erfolgen.

Geeignete Ölbildner sind z.B. Phthalsäurealkylester, Phosphonsäureester, Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoessäureester, Amide, Fettsäureester, Trimesinsäureester, Alkohole, Phenole, Anilinderivate und Kohlenwasserstoffe.

Beispiele für geeignete Ölbildner sind Dibutylphthalat, Dicyclohexylphthalat, Di-2-ethylhexylphthalat, Decylphthalat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat, Tricyclohexylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Tridecylphosphat, Tributoxyethylphosphat, Trichlorpropylphosphat, Di-2-ethylhexylphenylphosphat, 2-Ethylhexylbenzoat, Dodecylbenzoat, 2-Ethylhexyl-p-hydroxybenzoat, Diethyldodecanamid, N-Tetradecylpyrrolidon, Isostearylalkohol, 2,4-Di-tert.-amylphenol, Dioctylacelat, Glycerintributyrat, Isostearylactat, Trioctylcitrat, N,N-Dibutyl-2-butoxy-5-tert.-octylanilin, Paraffin, Dodecylbenzol und Diisopropylnaphthalin.

Jede der unterschiedlich sensibilisierten, lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Dabei sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger häufig 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.

Bei geeignet geringer Eigenempfindlichkeit der grün- bzw. rotempfindlichen Schichten kann man unter Verzicht auf die Gelbfilterschicht andere Schichtanordnungen wählen, bei denen auf den Träger z.B. die blauempfindlichen, dann die rotempfindlichen und schließlich die grünempfindlichen Schichten folgen.

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

Geeignete Mittel, die auch Scavenger oder EOP-Fänger genannt werden, werden in Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel VII, 17 842/1979, Seite 94-97 und 18,716/ 1979, Seite 650 sowie in EP-A-69 070, 98 072, 124 877, 125 522 und in US-A-463 226 beschrieben.

Liegen mehrere Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung vor, so können sich diese hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, insbesondere was Art und Menge der Silberhalogenidkörnchen betrifft, unterscheiden. Im allgemeinen wird die Teilschicht mit höherer Empfindlichkeit von Träger entfernter angeordnet sein als die Teilschicht mit geringerer Empfindlichkeit. Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung können zueinander benachbart oder durch andere Schichten, z.B. durch Schichten anderer spektraler Sensibilisierung getrennt sein. So können z.B. alle hochempfindlichen und alle niedrigempfindlichen Schichten jeweils zu ei-

nem Schichtpaket zusammengefaßt sein (DE-A-19 58 709, DE-A-25 30 645, DE-A-26 22 922).

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

UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen einerseits die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch UV-reiches Tageslicht schützen und andererseits als Filterfarbstoffe das UV-Licht im Tageslicht bei der Belichtung absorbieren und so die Farbwiedergabe eines Films verbessern. Üblicherweise werden für die beiden Aufgaben Verbindungen unterschiedlicher Struktur eingesetzt. Beispiele sind arylsubstituierte Benzotriazolverbindungen (US-A-3 533 794), 4-Thiazolidonverbindungen (US-A-3 314 794 und 3 352 681), Benzophenonverbindungen (JP-A-2784/71), Zimtsäureesterverbindungen (US-A-3 705 805 und 3 707 375), Butadienverbindungen (US-A-4 045 229) oder Benzoxazolverbindungen (US-A-3 700 455).

Es können auch ultraviolettabsorbierende Kuppler (wie Blaugrünkuppler des α -Naphtholtyps) und ultraviolettabsorbierende Polymere verwendet werden. Diese Ultraviolettabsorbentien können durch Beizen in einer speziellen Schicht fixiert sein.

Für sichtbares Licht geeignete Filterfarbstoffe umfassen Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Styrylfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe und Azofarbstoffe. Von diesen Farbstoffen werden Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe und Merocyaninfarbstoffe besonders vorteilhaft verwendet.

Geeignete Weißtöner sind z.B. in Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel V, in US-A-2 632 701, 3 269 840 und in GB-A-852 075 und 1 319 763 beschrieben.

Bestimmte Bindemittelschichten, insbesondere die vom Träger am weitesten entfernte Schicht, aber auch gelegentlich Zwischenschichten, insbesondere, wenn sie während der Herstellung die vom Träger am weitesten entfernte Schicht darstellen, können fotografisch inerte Teilchen anorganischer oder organischer Natur enthalten, z.B. als Mattierungsmittel oder als Abstandshalter (DE-A-33 31 542, DE-A-34 24 893, Research Disclosure 17 643, (Dez. 1978), Kapitel XVI).

Der mittlere Teilchendurchmesser der Abstandshalter liegt insbesondere im Bereich von 0,2 bis 10 μ m. Die Abstandshalter sind wasserunlöslich und können alkalilöslich oder alkalilöslich sein, wobei die alkalilöslichen im allgemeinen im alkalischen Entwicklungsbild aus dem fotografischen Material entfernt werden. Beispiele für geeignete Polymere sind Polymethylmethacrylat, Copolymere aus Acrylsäure und Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat.

Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißenstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers (Research Disclosure 17 643/1978, Kapitel VII) können den folgenden chemischen Stoffklassen angehören: Hydrochinone, 6-Hydroxychromane, 5-Hydroxycumarane, Spirochromane, Spiroindane, p-Alkoxyphenole, sterische gehinderte Phenole, Gallussäurederivate, Methylendioxybenzole, Aminophenole, sterisch gehinderte Amine, Derivate mit veresterten oder verätherten phenolischen Hydroxylgruppen, Metallkomplexe.

Verbindungen, die sowohl eine sterisch gehinderte Amin-Partialstruktur als auch eine sterisch gehinderte Phenol-Partialstruktur in einem Molekül aufweisen (US-A-4 268 593), sind besonders wirksam zur Verhinderung der Beeinträchtigung (Verschlechterung bzw. Abbau) von gelben Farbbildern als Folge der Entwicklung von Wärme, Feuchtigkeit und Licht. Um die Beeinträchtigung (Verschlechterung bzw. Abbau) von purpurroten Farbbildern, insbesondere ihre Beeinträchtigung (Verschlechterung bzw. Abbau) als Folge der Einwirkung von Licht, zu verhindern, sind Spiroindane (JP-A-159 644/81) und Chromane, die durch Hydrochinondither oder -monoether substituiert sind (JP-A-89 835/80) besonders wirksam.

Die Schichten des fotografischen Materials können mit den üblichen Härtungsmitteln gehärtet werden. Geeignete 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 (US-A-3 288 775, US-A-2 732 303, GB-A-974 723 und GB-A-1 167 207) Divinylsulfonverbindungen, 5-Acetyl-1,3-diacryloylhexahydro-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die eine reaktive Olefinbindung enthalten (US-A-3 635 718, US-A-3 232 763 und GB-A-994 869); N-Hydroxymethylphthalimid und andere N-Methylolverbindungen (US-A-2 732 316 und US-A-2 586 168); Isocyanate (US-A-3 103 437); Aziridinverbindungen (US-A-3 017 280 und US-A-2 983 611); Säurederivate (US-A-2 725 294 und US-A-2 725 295); Verbindungen vom Carbodiimidtyp (US-A-3 100 704); Carbamoylpyridiniumsalze (DE-A-22 25 230 und DE-A-24 39 551); Carbamoyloxypyridiniumverbindungen (DE-A-24 08 814); Verbindungen mit einer Phosphor-Halogen-Bindung (JP-A-113 929/83); N-Carbonyloximid-Verbindungen (JP-A-43353/81); N-Sulfonyloximido-Verbindungen (US-A-4 111 926), Dihydrochinolinverbindungen (US-A-4 013 468), 2-Sulfonyloxypyridiniumsalze (JP-A-110 762/81), Formamidiniumsalze (EP-A-0 162 308), Verbindungen mit zwei oder mehr N-Acyloximino-Gruppen (US-A-4 052 373), Epoxyverbindungen (US-A-3 091 537), Verbindungen vom Isoxazoltyp (US-A-3 321 313 und US-A-3 543 292); Halogencarboxyaldehyde, wie Mucochlorsäure; Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Di-chlordioxan; und

anorganische Härter, wie Chromalaun und Zirkonsulfat.

Die Härtung kann in bekannter Weise dadurch bewirkt werden, daß das Härtungsmittel der Gießlösung für die zu härtende Schicht zugesetzt wird, oder dadurch, daß die zu härtende Schicht mit einer Schicht überschichtet wird, die ein diffusionsfähiges Härtungsmittel enthält.

5 Unter den aufgeführten Klassen gibt es langsam wirkende und schnell wirkende Härtungsmittel sowie sogenannte Soforthärter, die besonders vorteilhaft sind. Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beguß, spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter
10 Quellung wird die Differenz von Naßschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wäßrigen Verarbeitung des Films verstanden (Photogr. Sci., Eng. 8 (1964), 275; Photogr. Sci. Eng. (1972), 449).

Bei diesen mit Gelatine sehr schnell reagierenden Härtungsmitteln handelt es sich z.B. um Carbamoylpyridiniumsalze, die mit freien Carboxylgruppen der Gelatine zu reagieren vermögen, so daß letztere mit freien Aminogruppen der Gelatine unter Ausbildung von Peptidbindungen und Vernetzung der Gelatine
15 reagieren.

Es gibt diffusionsfähige Härtungsmittel, die auf alle Schichten innerhalb eines Schichtverbandes in gleicher Weise härtend wirken. Es gibt aber auch schichtbegrenzt wirkende, nicht diffundierende, niedermolekulare und hochmolekulare Härter. Mit ihnen kann man einzelnen Schichten, z.B. die Schutzschicht besonders stark vernetzen. Dies ist wichtig, wenn man die Silberhalogenid-Schicht wegen der Silberdeckkrafterhöhung
20 wenig härtet und mit der Schutzschicht die mechanischen Eigenschaften verbessern muß (EP-A 0 114 699).

Farbfotografische Negativmaterialien werden üblicherweise durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Wässern oder durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Stabilisieren ohne nachfolgende Wässerung verarbeitet, wobei Bleichen und Fixieren zu einem Verarbeitungsschritt zusammengefaßt sein können. Als Far Rentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in
25 Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethin- bzw. Indophenolfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Far Rentwicklerverbindungen 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-methansulfonamidoethyl)-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 Far Rentwickler sind beispielsweise in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3106 (1951) und G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seite 545 ff. beschrieben.
30

Nach der Far Rentwicklung kann ein saures Stopbad oder eine Wässerung folgen.

Üblicherweise wird das Material unmittelbar nach der Far Rentwicklung gebleicht und fixiert. Als Bleichmittel können z.B. Fe(III)-Salze und Fe(III)-Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Eisen-(III)-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B. von Ethylendiamintetraessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignete als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate und Peroxide, z.B. Wasserstoffperoxid.
35

Auf das Bleichfixierbad oder Fixierbad folgt meist eine Wässerung, die als Gegenstromwässerung ausgeführt ist oder aus mehreren Tanks mit eigener Wasserzufuhr besteht.

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

Die Wässerung kann aber durch ein Stabilisierbad vollständig ersetzt werden, das üblicherweise im Gegenstrom geführt wird. Dieses Stabilisierbad übernimmt bei Formaldehydzusatz auch die Funktion eines Schlußbades.
45

Bei Farbumkehrmaterialien erfolgt zunächst eine Entwicklung mit einem Schwarz-Weiß-Entwickler, dessen Oxidationsprodukt nicht zur Reaktion mit den Farbkupplern befähigt ist. Es schließt sich eine diffuse Zweitbelichtung oder eine chemische Verschleierung und dann Entwicklung mit einem Far Rentwickler, Bleichen und Fixieren an.
50

Beispiel

In diesem Beispiel werden die Vorteile der erfindungsgemäßen Antischleiermittel und der Stabilisatoren bei Einsatz in Farbumkehrmaterialien aufgezeigt.
55

Farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien für die Umkehrverarbeitung werden hergestellt, indem auf einen mit einer Haftschrift versehenen Schichtträger aus Cellulosetriacetat nacheinander die im folgenden aufgeführten Schichten aufgetragen werden.

Aufzeichnungsmaterial

1, (Antihaloschicht)

schwarzes kolloidales Silbersol mit

0,2 g Ag

1,2 g Gelatine

0,10 g UV-Absorber UV-1

0,20 g UV-Absorber UV-2

0,02 g Trikresylphosphat (TKP)

0,03 g Dibutylphthalat (DBP)

2. (Mikrat-Zwischenschicht)

Mikrat-Silberbromidioidemulsion

(0,5 mol-% Iodid;

mittlerer Korndurchmesser 0,07 μm) aus0,25 g AgNO_3 , mit

1,0 g Gelatine

0,10 g TKP

3. Eine rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,5 μm , enthaltend pro kg 70 g Gelatine, 60 g Silber (davon 96 Mol-% in Form des Bromids und 4 Mol-% in Form des Iodids) und 55 g des Blaugrünkupplers BG.

Der Silberauftrag pro m^2 beträgt 2,5 g Silbernitrat.

4. Eine 2 gew.-%ige wäßrige Gelatinelösung mit einem Naßauftrag von 60 g/m^2 , enthaltend pro kg 4 g des polymeren Weißkupplers W.

5. Eine grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,45 μm , enthaltend pro kg 70 g Gelatine, 60 g Silber (davon 96 Mol-% in Form des Bromids und 4 Mol-% in Form des Iodids) und 60 g des Purpurkupplers PP.

Der Silberauftrag pro m^2 beträgt 2,8 g Silbernitrat.

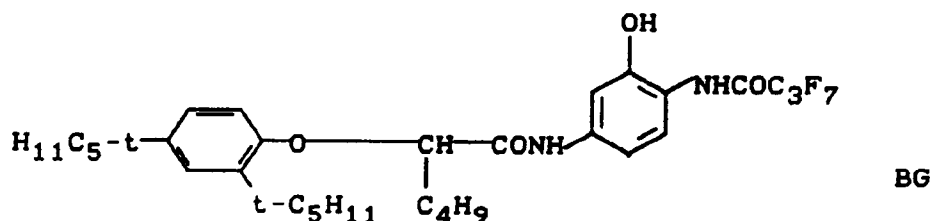
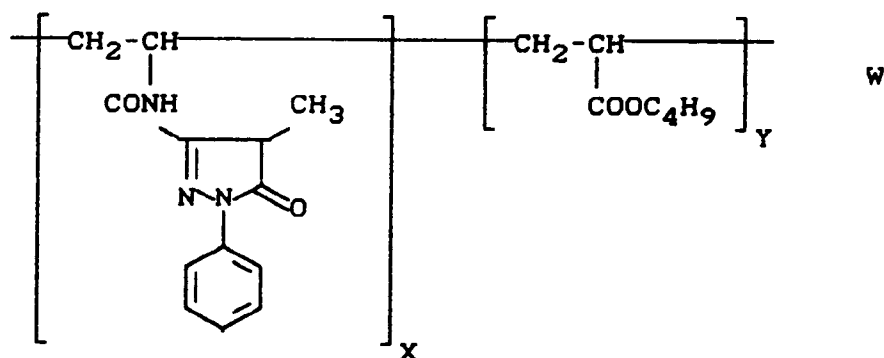
6. Eine gelbe Silberdispersion, enthaltend pro kg die 1,8 g Silbernitrat entsprechende Menge Silber und 12 g Gelatine. Die Farbdichte der Gelbfilterschicht, gemessen hinter einem Blaufilter, beträgt 0,6; der Silberauftrag pro m^2 beträgt 0,2 g Silbernitrat.

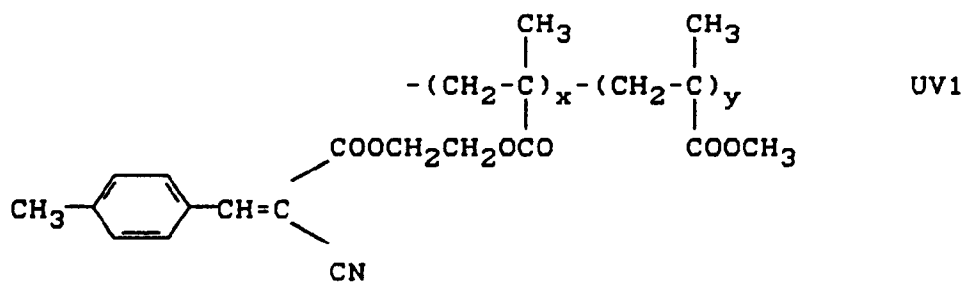
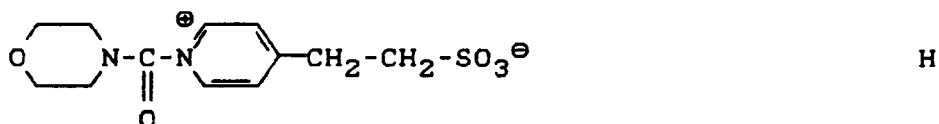
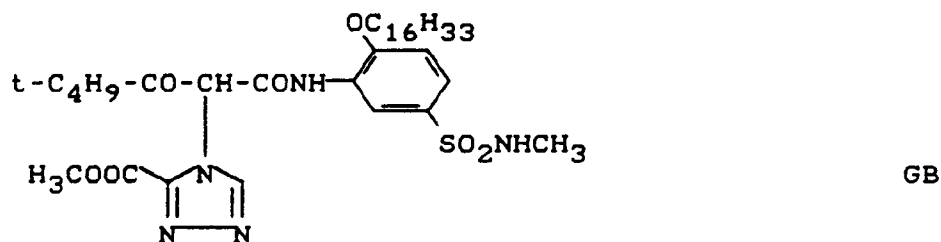
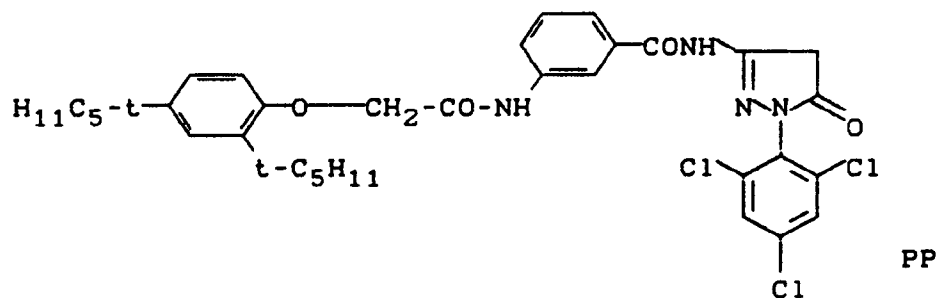
7. Eine unsensibilisierte Silberhalogenidemulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,6 μm , enthaltend pro kg 70 g Gelatine, 60 g Silber (davon 95 Mol-% in Form des Bromids und 5 Mol-% in Form des Iodids) und 140 g des Gelbkupplers GB.

Der Silberauftrag pro m^2 beträgt 1,5 g Silbernitrat.

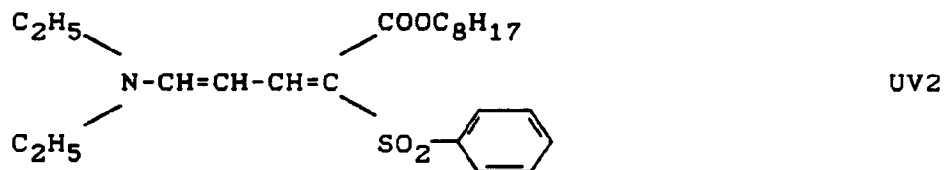
8. Eine 1 gew.-%ige Gelatinelösung mit einem Naßauftrag von 60 g pro m^2 .

9. Eine 1 gew.-%ige wäßrige Lösung des Härters H mit einem Naßauftrag von 60 g pro m^2 :





Gewichtsverhältnis x:y = 7:13



Es wurden Proben des vorstehend beschriebenen fotografischen Umkehrmaterials hergestellt, wobei das Vergleichsmaterial Nr. 1 keine erfindungsgemäßen Antischleiermittel und Stabilisatoren enthält. Den silberhalogenidhaltigen Gießlösungen für die Purpurschicht der fotografischen Materialien 2 bis 17 sind bestimmte Mengen der erfindungsgemäßen Verbindungen zugesetzt.

Die auf diese Weise hergestellten Proben wurden unter einem Stufenkeil belichtet und einer Colorumkehrentwicklung unterzogen, wie beschrieben in "Manual for Processing Kodak Ektachrome Film Using Process E 7", Eastman Kodak Company, 1977 (vergl. Kodak Publikation Nr. Z-119).

In der nachfolgenden Tabelle 1 wurden folgende Daten für die Purpurschicht erfaßt.

Die dort genannten Meßparameter sind wie folgt definiert:

G1 Anstieg der Gradationskurve zwischen den Punkten 0,2 über Schleier und dem Punkt der Gradationskurve, der bei 0,65 lg I · t geringerer Belichtung resultiert

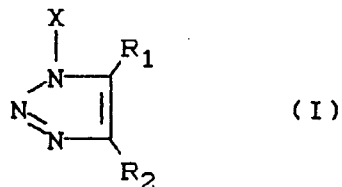
E = Empfindlichkeit: 1g I · t-Wert bei Dichte 1,0

Probe	Verbindungs-Nr.	mg AgNO ₃ /qm	G 1	E	I mmol/100g AgNO ₃	II mmol/100g AgNO ₃
1	-	2,8	2,40	2,50	-	-
2	A21	2,4	2,50	2,20	0,95	-
3	Y18	2,5	1,60	2,25	-	0,23
4	A21/Y18	2,4	2,10	2,17	0,71	0,09
5	A21/Y18	2,5	1,85	2,22	0,34	0,17
6	A3	2,4	2,42	2,30	1,91	-
7	A3 /Y18	2,4	2,22	2,28	1,28	0,06
8	A3 /Y18	2,4	1,91	2,33	0,64	0,12
9	A4	2,35	2,61	2,33	0,88	-
10	A4 /Y18	2,4	2,42	2,30	0,59	0,06
11	A4 /Y18	2,4	2,00	2,34	0,30	0,12
12	A23	2,23	2,65	2,14	1,40	-
13	A23/Y18	2,31	2,32	2,19	1,03	0,09
14	A23/Y18	2,42	2,15	2,22	0,66	0,17
15	Y15	2,42	1,80	2,18	-	0,60
16	A21/Y15	2,38	2,2	2,25	0,71	0,24
17	A21/Y15	2,36	2,00	2,21	0,34	0,42

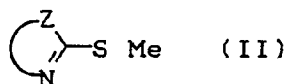
Die Meßwerte der Versuche 4, 5, 7, 8, 10, 11, 13, 14, 16, 17 zeigen deutlich, daß bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen I und II gleichzeitig die Empfindlichkeit und die Gradation unabhängig voneinander gesteuert werden kann.

Patentansprüche

1. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und mindestens einer darauf angeordneten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Silberhalogenidemulsionsschicht ein Antischleiermittel der Formel (I)



sowie einen Stabilisator der Formel (II) in einer Menge von 10^{-5} - 10^{-2} Mol pro Mol Silberhalogenid



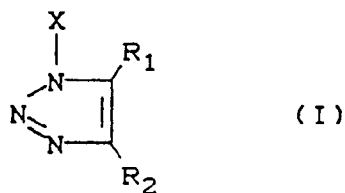
enthalt, worin

- X H, ein Kation eines Metallatoms oder eines Nichtmetallrestes, eine Gruppe mit kovalenter Bindung zu dem Stickstoffatom des Triazols, die erst bei der Verarbeitung des Materials unter Freisetzung des Triazols gespalten wird,
- R₁ H, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₉-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₀-Aryl, SR₃
- R₂ H, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₉-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₅-C₁₀-Heteroaryl, Cl, Br, -COOR₃, -COR₃, -OCOR₃,
- R₃ gegebenenfalls substituiertes C₁-C₉-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₅-C₁₀-Heteroaryl,
- Me H, NH₄, Alkalimetalle wie Na, K, zweiwertige Metalle wie Zn, Ca oder Kationen von Nichtmetallresten wie Trialkylammonium
- Z die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes benötigten Glieder, beispielsweise zur Vervollständigung der folgenden Ringe:
Imidazol, Oxazol, Thiazol, Selenazol, Triazol, Thiadiazol, Oxadiazol, Tetrazol, Pyridin, Pyrimidin, Triazin sowie deren Benzo- und Naphthoderivate.

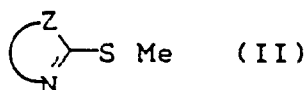
2. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Silberhalogenidemulsionsschicht ein Antischleiermittel der Formel (I) in einer Menge von 10^{-5} bis 10^{-2} Mol pro Mol Silberhalogenid enthält.
3. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und mindestens drei darauf angeordneten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit, denen ein Gelbkuppler, ein Purpurkuppler und ein Blaugrünekuppler jeweils spektral zugeordnet ist, handelt.

Claims

1. Photographic recording material with a film support and at least one photosensitive silver halide emulsion layer arranged thereon, characterised in that at least one silver halide emulsion layer contains an anti-fogging agent of the formula (I)



together with a stabiliser of the formula (II) in a quantity of 10^{-5} to 10^{-2} mol per mol of silver halide



in which

X means H, a cation of a metal atom or of a non-metallic residue, a group with a covalent bond to the nitrogen atom of the triazole, which bond is broken to release the triazole only when the material is processed,

R₁ means H, optionally substituted C₁-C₉ alkyl, C₂-C₈ alkenyl, C₆-C₁₀ aryl, SR₃,

R₂ means H, optionally substituted C₁-C₉ alkyl, C₂-C₈ alkenyl, C₆-C₁₀ aryl, C₅-C₁₀ heteroaryl, Cl, Br, -COOR₃, -COR₃, -OCOR₃,

R₃ means optionally substituted C₁-C₉ alkyl, C₂-C₈ alkenyl, C₆-C₁₀ aryl, C₅-C₁₀ heteroaryl,

Me means H, NH₄, alkali metals such as Na, K, divalent metals such as Zn, Ca or cations of non-metallic residues such as trialkylammonium

Z means the members required to complete a 5- or 6-membered heterocyclic ring, for example to complete the following rings:

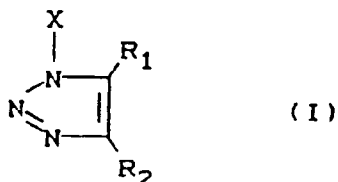
imidazole, oxazole, thiazole, selenazole, triazole, thiadiazole, oxadiazole, tetrazole, pyridine, pyrimidine, triazine and the benzo or naphtho derivatives thereof.

2. Photographic recording material according to claim 1, characterised in that at least one silver halide emulsion layer contains an anti-fogging agent of the formula (I) in a quantity of 10^{-5} to 10^{-2} mol per mol of silver halide.

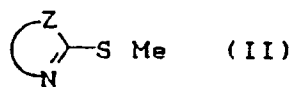
3. Photographic recording material according to claim 1, characterised in that it is a colour photographic recording material with a film support and at least three photosensitive silver halide emulsion layers of differing spectral sensitivity arranged thereon, with which a yellow coupler, a magenta coupler and a cyan coupler are spectrally associated.

Revendications

1. Matériau de reproduction photographique composé d'un support de couche et d'au moins une couche d'émulsion d'halogénure d'argent photosensible appliquée sur celui-ci, caractérisé en ce qu'au moins une couche d'émulsion d'halogénure d'argent contient un agent anti-voile de formule (I)



ainsi qu'un stabilisateur de formule (II) dans une quantité de 10^{-5} - 10^{-2} mole par mole d'halogénure d'argent



5

dans lesquelles

- X désigne l'hydrogène, un cation d'un atome de métal ou un résidu non métallique, un radical formant avec l'atome d'azote du triazole une liaison covalente qui n'est rompue qu'au moment du traitement du matériau en libérant le triazole,
- 10 R₁ désigne l'hydrogène, un alkyle C₁-C₉ éventuellement substitué, un alcényle C₂-C₈, un aryle C₆-C₁₀, SR₃,
- R₂ désigne l'hydrogène, un alkyle C₁-C₉ éventuellement substitué, un alcényle C₂-C₈, un aryle C₆-C₁₀, un hétéroaryle C₅-C₁₀, le chlore, le brome, -COOR₃, -COR₃, -OCOR₃,
- 15 R₃ désigne un alkyle C₁-C₉ éventuellement substitué, un alcényle C₂-C₈, un aryle C₆-C₁₀, un hétéroaryle C₅-C₁₀,
- Me désigne l'hydrogène, NH₄, des métaux alcalins tels que le Na, le K, des métaux bivalents tels que le Zn ou le Ca ou des cations de résidus non métalliques tels que le trialkylammonium,
- Z désigne les éléments nécessaires pour compléter un composé hétérocyclique à 5 ou 6 éléments, par exemple pour compléter les cycles suivants:
- 20 imidazole, oxazole, thiazole, sélénazole, triazole, thiadiazole, oxadiazole, tétrazole, pyridine, pyrimidine, triazine ainsi que leur dérivés benzo et naphto.

20

2. Matériau de reproduction photographique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins une couche d'émulsion d'halogénure d'argent contient un agent anti-voile de formule (I) dans une quantité de 10⁻⁵ à 10⁻² mole par mole d'halogénure d'argent.
- 25

3. Matériau de reproduction photographique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un matériau de reproduction photographique en couleurs composé d'un support de couche et d'au moins trois couches d'émulsion d'halogénure d'argent photosensibles appliquées sur celui-ci, de sensibilité spectrale différente, auxquelles sont chaque fois affectés de manière spectrale un coupleur en jaune, un coupleur en magenta et un coupleur en bleu-vert (cyan).
- 30

35

40

45

50

55