



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 585 672 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93112875.5**

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 1/76**

(22) Anmeldetag: **11.08.93**

(30) Priorität: **24.08.92 DE 4228003**

D-51373 Leverkusen(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.03.94 Patentblatt 94/10

(72) Erfinder: **Geiger, Markus**

Sperberstrasse 14

D-40764 Langenfeld(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

Erfinder: **Steinbach, Hans-Horst**

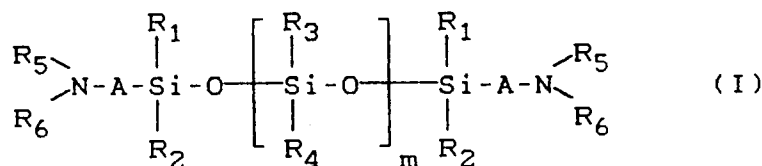
Weyerstrasse 4

D-51789 Lindlar(DE)

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
Kaiser-Wilhelm-Allee

(54) **Fotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

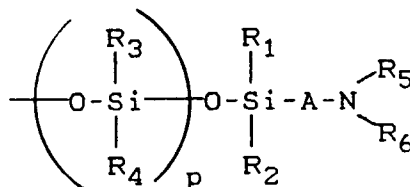
(57) Ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial, das einen Träger und darauf wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie eine gelatinehaltige Schutzschicht über der lichtempfindlichen Schicht und gegebenenfalls eine gelatinehaltige Rückseitenschicht enthält, und die gelatinehaltige Schutzschicht und/oder die gelatinehaltige Rückseitenschicht ein Silikonöl der Formel I



enthält, worin

R₁ Hydroxy, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy,

R₂ einen Rest der Formel



oder R₁

R₃, R₄ Alkyl, Aryl, Cycloalkyl,

R₅, R₆ H, Alkyl, Aminoalkyl, Polyaminoalkyl,

A einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei zwischen dem Si-Atom und dem N-Atom eine Kohlenstoffkette von wenigstens 3 C-Atomen ist,

EP 0 585 672 A2

EP 0 585 672 A2

m 10 bis 1000 und
p 1 bis 350 bedeuten, und gehärtet ist, zeichnet sich durch vor und nach der Verarbeitung gleichermaßen gute Haft- und Gleitreibungskoeffizienten sowie durch eine gleichbleibend gute Trockenkratzfestigkeit aus.

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit verbesserten Oberflächeneigenschaften.

Fotografische Aufzeichnungsmaterialien bestehen üblicherweise aus einem Träger, auf den wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und darüber wenigstens eine Schutzschicht aufgetragen sind. Als Bindemittel für die Silberhalogenidkörnchen wird üblicherweise Gelatine verwendet, die mit einem geeigneten Härtungsmittel gehärtet wird, damit die fotografischen Materialien nach der Belichtung auch bei Temperaturen über 30 °C verarbeitet werden können.

Die fotografischen Materialien liegen meistens als Rollenware oder als Einzelblattstapel vor. In beiden Fällen wird verlangt, daß der Haftreibungs- und der Gleitreibungskoeffizient einen optimalen Wert besitzt, der vor und nach der Verarbeitung möglichst der gleiche sein soll. Sind diese Koeffizienten zu niedrig, das heißt, ist die Gleitfähigkeit zu groß, können keine exakten Stapel gebildet werden; die einzelnen Blätter rutschen voneinander weg. Entsprechend bilden Rollen keine bündigen Kanten, was zu Problemen in der Gießerei nach dem Trocknen, in der Konfektionierung, beim Einsetzen in Entwicklungsmaschinen, Kameras etc. führt. Sind diese Koeffizienten zu hoch, so haften die Blätter zu stark aneinander, bzw. bei Rollen müssen zu hohe Kräfte zum Abrollen aufgewendet werden, was zu statischen Entladungen und Verblitzungen, zu Abrissen im Material und zu Defekten an den Transportmechanismen von Entwicklungsmaschinen oder Kameras führt.

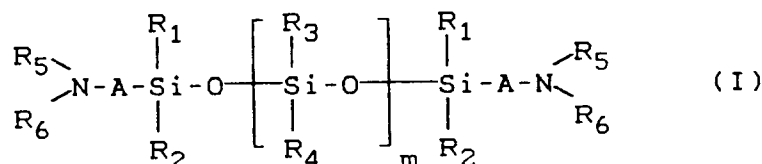
Verschlechtert sich ein zunächst optimal eingestellter Koeffizient durch die Verarbeitung, so ergeben sich am Verarbeitungsprodukt die gleichen Probleme.

Aus diesen Gründen werden den äußersten Schichten eines fotografischen Materials üblicherweise Gleitmittel zugesetzt, z.B. Dialkylsilicone oder Paraffine. Mit diesen Produkten werden zwar verbesserte Haftreibungs- und Gleitreibungskoeffizienten erreicht, die aber in der Verarbeitung nicht ausreichend konstant bleiben.

Aufgabe der Erfindung war daher, ein fotografisches Material bereit zu stellen, das optimal eingestellte Haftreibungs- und Gleitreibungskoeffizienten besitzt, die sich durch die Verarbeitung höchstens geringfügig ändern.

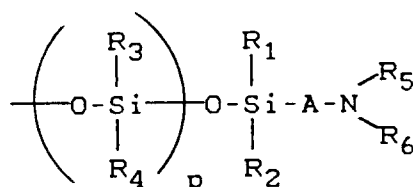
Unter Haftreibung versteht man dabei die Reibung, die zu überwinden ist, um das Material von der Ruhelage zum Gleiten zu bringen, unter Gleitreibung die Reibung während des Gleitens.

Überraschenderweise läßt sich diese Aufgabe dadurch lösen, daß man in wenigstens eine der beiden äußeren Schichten eines fotografischen Materials, die Gelatine enthält, ein Siliconöl der Formel I



worin

R₁ Hydroxy, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy,
R₂ einen Rest der Formel



oder R₁

R₃, R₄ Alkyl, Aryl, Cycloalkyl,

R₅, R₆ H, Alkyl, Aminoalkyl, Polyaminoalkyl,

A einen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei zwischen dem Si-Atom und dem N-Atom eine Kohlenstoffkette von wenigstens 3 C-Atomen ist,

m 10 bis 1000, vorzugsweise 50 bis 200,

p 1 bis 350, vorzugsweise 10 bis 100 bedeuten,
einbringt und die Schicht härtet.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial, das einen Träger und darauf wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie eine Schutzschicht über
5 der lichtempfindlichen Schicht und gegebenenfalls eine Rückseitenschicht enthält, wobei Schutzschicht und/oder Rückseitenschicht Gelatine enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die gelatinehaltige Schutzschicht und/oder die gelatinehaltige Rückseitenschicht ein Silikonöl der Formel I enthält und gehärtet ist.

Vorzugsweise wird das Silikonöl in der Schutzschicht über der wenigstens einen lichtempfindlichen Schicht eingesetzt. Diese Schutzschicht enthält insbesondere 0,2 bis 2 g Gelatine pro m². Das Silikonöl
10 wird insbesondere in einer Menge von 1 bis 100 mg/m² eingesetzt, bevorzugt 2 bis 20 mg/m².

Alle gängigen Härtungsmittel können eingesetzt, z.B. Triazinhardt, Vinylsulfonhardt, insbesondere aber sogenannte Soforthärter.

Der Gleitreibungskoeffizient wird wie folgt bestimmt:

Die Messung erfolgt in Anlehnung an DIN 53 375. Unter einem Schlitten (Masse = 450 g; Auflagefläche 6·4
15 cm) wird der Prüfling mit der Schicht- (oder Rück-)seite angebracht und auf die Schichtseite einer Probe des gleichen Materials gestellt. Über eine Feder wird Kraft auf den Schlitten ausgeübt. Die Gleitreibungskraft ist die Kraft, die unmittelbar nach Überwindung der Haftreibung bei der vorgegebenen Gleitgeschwindigkeit von 10 mm/s auf einem Weg von 135 mm bei einer Auflagezeit bis zum Beginn der Messung von 10 s noch wirksam bleibt. Aus der Gleitreibungskraft und der Normalkraft berechnet sich der Gleitreibungs-
20 koeffizient.

Der Gleitreibungskoeffizient soll vor und nach Verarbeitung des Materials zwischen 0,3 und 0,4 liegen.

Der Haftreibungskoeffizient wird analog der Messung des Gleitreibungskoeffizient bestimmt und ist der Anfangswert der Messung.

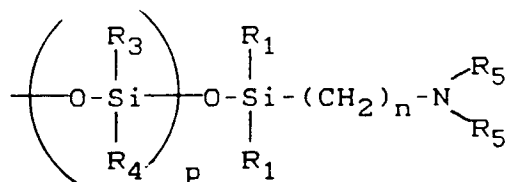
Die Messungen erfolgen staubfrei im Reinraum bei 23 °C und 55 % rel. Feuchte.

25 Auch der Haftreibungskoeffizient soll vor und nach der Verarbeitung zwischen 0,3 und 0,4 liegen.

Vorzugsweise bedeuten in Formel I

R₁ C₁ bis C₄-Alkoxy,

R₂ C₁ bis C₄-Alkoxy oder einen Rest der Formel



R₃, R₄ C₁ bis C₄-Alkyl, insbesondere CH₃ oder C₂H₅

R₅, R₆ Wasserstoff, C₁ bis C₄-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, einen Rest -CH₂-CH₂-NH₂ oder einen Rest
40 -(CH₂-CH₂-NH)_q-CH₂-CH₂-NH₂

m 50 bis 200,

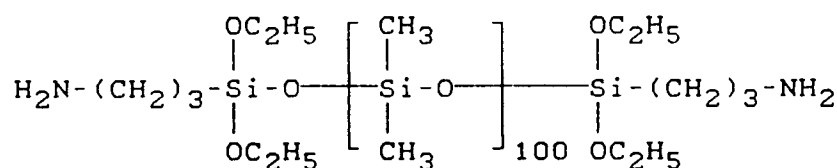
n 3 bis 8,

p 30 bis 150 und

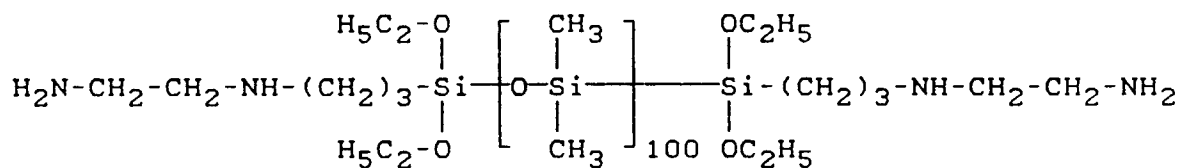
q 1 bis 8.

45 Geeignete Verbindungen der Formel I sind z.B.

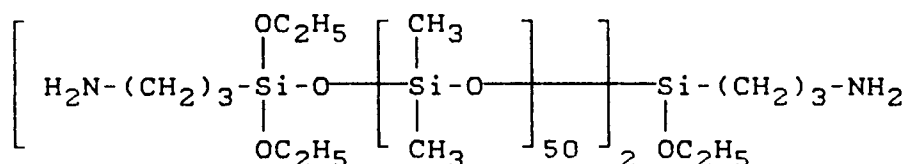
A 1



55 A 2



A 3



Die Aufbringung des Silikonöls kann zusammen mit der Gelatine der Schutzschicht erfolgen.

Es kann aber auch zunächst eine Gelatineschicht gegossen und darauf das Silikonöl, gegebenenfalls zusammen mit der Härterlösung aufgebracht werden.

Die Silikonöle werden insbesondere in Form einer wäßrigen Emulsion aufgebracht, wobei eine solche Emulsion z.B. aus 35 Gew.-% Silikonöl, 3 Gew.-% Emulgator und 62 Gew.-% Wasser besteht. Als Emulgatoren eignen sich anionische (z.B. Natriumlaurylsulfat), nicht-ionische (z.B. Octylpolyglykoether) oder kationische (z.B. Cetylammoniumbromid) Emulgatoren.

Die Trockenkratzfestigkeit wird dadurch bestimmt, daß ein Diamant mit einem Winkel der Diamantspitze von 90° und einem Radius der Diamantspitze von 76 µm mit steigender Auflagekraft über die Oberfläche des Materials geführt wird. Angegeben wird die Auflagekraft bei der ersten sichtbaren Schichtverletzung.

Das fotografische Material kann ein Schwarz-Weiß- oder Color-Material sein.

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

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, Silberhalogenidkörnchen 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, PolyN-vinylpyrrolidon, Polyacrylamide, Polyacrylsäure und deren Derivate, insbesondere deren Mischpolymerisate. Natürlich vorkommende Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise andere Proteine wie Albumin oder Casein, Cellulose, Zucker, 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 Silberbromidioidemulsionen, im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrpapier üblicherweise Silberchloridbromidemulsionen mit hohem Chloridanteil bis zu reinen Silberchloridemulsionen 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. Silberbenzotriazol oder Silberbehenat.

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

Während der Fällung der Silberhalogenide 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. Komplexmierungsmittel 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 (beschrieben 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 17643 (Dez. 1978), Kapitel 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.

Die fotografischen Emulsionen können Verbindungen zur Verhinderung der Schleierbildung oder zur Stabilisierung der fotografischen Funktion während der Produktion, der Lagerung oder der fotografischen Verarbeitung enthalten.

Besonders geeignet sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- und Pentaazaindene, 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 Antischleiermittel Salze von Metallen wie

Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinssäuren wie Benzolsulfinssäure, oder stickstoffhaltige Heterocyclen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, gegebenenfalls substituierte Benztriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyclen, z.B. Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercap-
 5 topyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, enthalten können. Weitere geeignete Verbindungen sind in Research Disclosure 17643 (Dez. 1978), Kapitel VI, veröffentlicht.

Die Stabilisatoren können den Silberhalogenidemulsionen vor, während oder nach deren Reifung zugesetzt werden.

10 Selbstverständlich kann man die Verbindungen auch anderen fotografischen Schichten, die einer Halogensilberschicht zugeordnet sind, zusetzen.

Es können auch Mischungen aus zwei oder mehreren der genannten Verbindungen eingesetzt werden.

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 Gleiteigen-
 15 schaften, 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. Alkylidenoxidverbindungen,
 20 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 Phosphorsäure-, Schwefelsäureester- oder Phosphorsäureestergruppe, ampholytische Tenside, z.B. Aminosäure- und Aminosulfonsäureverbindungen sowie Schwefel- oder Phosphorsäureester
 25 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
 30 Kombinationen und supersensibilisierend wirkenden Kombinationen enthält Research Disclosure 17643 (Dez. 1978), Kapitel IV.

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

1. als Rotsensibilisatoren

9-Ethylcarbocyanine mit Benzthiazol, Benzselenazol oder Naphthothiazol als basische Endgruppen, die
 35 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

40 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
 45 Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Kern, sowie Apomerocyanine mit einer Rhodaningruppe.

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

50 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 rottempfindlichen 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.
 55

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.

5 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 Farbentwickleroxida-
 10 tionenprodukten 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 Farbentwickleroxida-
 15 tionenprodukten 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 Entwicklungs-
 20 inhibitor 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, 28 42 063, 36 26 219, 36 30 564, 36 36 824, 36 44 416 beschrieben. Weitere Vorteile für die Farbwiedergabe, d.h. Farbtrennung und Farbreinheit, und für die
 20 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-0 157 146 und 0 204 175, in US-A-4 146 396 und 4 438 393 sowie in GB-A-2 072 363 beschrieben.

25 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-0 167 168 und 0 219 713 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-0 115 304, 0 167 173, 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
 35 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
 40 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
 45 29 545, 34 41 823, in EP-A-0 089 834, 0 110 511, 0 118 087, 0 147 765 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
 50 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
 55 farblose Produkte ergeben (DE-A-15 47 640).

Der abspaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, so daß bei der Reaktion mit Farbentwickleroxida-
 60 tionenprodukten 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 Silberhalogenidlösungsmittel, 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-0 043 037 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-0 014 921, EP-A-0 069 671, EP-A-0 130 115, 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, Phosphorsäureester, Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoesäureester, 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-t-amylphenol, Dioctylacelat, Glycerintributyrat, Isostearylactat, Trioctylcitrat, N,N-Dibutyl-2-butoxy-5-t-octylanilin, Paraffin, Dodecylbenzol und Diisopropyl-naphthalin.

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 rottempfindliche 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. rottempfindlichen Schichten kann man unter Verzicht auf die Gelbfilterschicht andere Schichtanordnungen wählen, bei denen auf den Träger z.B. die blauempfindlichen, dann die rottempfindlichen 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 Entwickleroxidaionsprodukten 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 (Feb. 1979) und 18 716 (Nov. 1979), Seite 650 sowie in EP-A-0 069 070, 0 098 072, 0 124 877, 0 125 522 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 einem 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). Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Schutzschicht solche Abstandshalter, insbesondere in einer Menge von 2 bis 10 mg/m².

Der mittlere Teilchendurchmesser der Abstandshalter liegt insbesondere im Bereich von 0,2 bis 10 μ m, vorzugsweise im Bereich von 0,7 bis 2,5 μ m. Die Abstandshalter sind wasserunlöslich und können alkalilöslich oder alkalilöslich sein, wobei die alkalilöslichen im allgemeinen im alkalischen Entwicklungsbad 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 (Dez. 1978), Kapitel VII) können den folgenden chemischen Stoffklassen angehören: Hydrochinone, 6-Hydroxychromane, 5-Hydroxycumarane, Spirochromane, Spiroindane, p-Alkoxyphenole, sterische gehinderte Phenole, Gallussäurederivate, Methylendioxybenzole, Amino-phenole, 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 von gelben Farbbildern als Folge der Entwicklung von Wärme, Feuchtigkeit und Licht. Um die Beeinträchtigung von purpurroten Farbbildern, insbesondere ihre Beeinträchtigung als Folge der Einwirkung von Licht, zu verhindern, sind Spiroindane (JP-A-159 644/81) und Chromane, die durch Hydrochinondiether oder -monoether substituiert sind (JP-A-89 835/80) besonders wirksam.

Die Schichten des fotografischen Materials werden erfindungsgemäß gehärtet. 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), Dihydrochinolinverbin-

dungen (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.

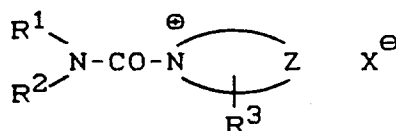
Unter den aufgeführten Klassen gibt es langsam wirkende und schnell wirkende Härtungsmittel sowie sogenannte Soforthärter, die besonders vorteilhaft sind. Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beguß, spätestens nach 24 Stunden, 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 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 reagieren.

Die Soforthärter werden vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 3,0 g/m² eingesetzt.

Geeignete Beispiele für Soforthärter sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formeln

(a)

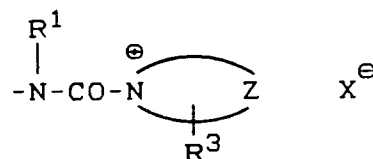


worin

R¹

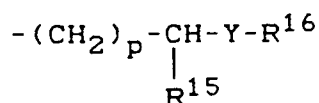
R²

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



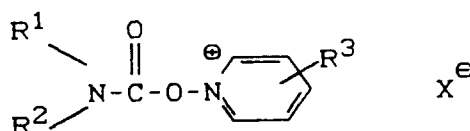
R¹ und R²

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



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

	R ⁴ , R ⁶ , R ⁷ , R ⁹ , R ¹⁴ , R ¹⁵ , R ¹⁷ , R ¹⁸ , und R ¹⁹	Wasserstoff oder C ₁ -C ₄ -Alkyl,
	R ⁵	Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl oder NR ⁶ R ⁷ ,
	R ⁸	-COR ¹⁰
	R ¹⁰	NR ¹¹ R ¹²
5	R ¹¹	C ₁ -C ₄ -Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,
	R ¹²	Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,
	R ¹³	Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,
10	R ¹⁶	Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl, -COR ¹⁸ oder -CONHR ¹⁹ ,
	m	eine Zahl 1 bis 3
	n	eine Zahl 0 bis 3
	p	eine Zahl 2 bis 3 und
	Y	O oder NR ¹⁷ bedeuten oder
15	R ¹³ und R ¹⁴	gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome darstellen, wobei der Ring z.B. durch C ₁ -C ₃ -Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,
20	Z	die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist;
25	X ^e	
	(b)	



35 worin

R¹, R², R³ und X^e die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen.

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 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 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.

Nach der Far Rentwicklung kann ein saures Stoppbad 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 Aminopolycarbon-

säuren, insbesondere z.B. von Ethylendiamintetraessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignete als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate und Peroxide, z.B. Wasserstoffperoxid.

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.

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 und dann Entwicklung mit einem Farbentwickler, Bleichen und Fixieren an.

Beispiele

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf ein beidseitig mit Polyethylen beschichtetes Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

Beispiel 1

Schichtaufbau 1

1. Schicht (Substratschicht)

0,2 g Gelatine

2. Schicht (blauempfindliche Schicht)

blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,78 µm) aus 0,50 g AgNO₃ mit

1,38 g Gelatine

0,60 g Gelbkuppler Y-1

0,48 g Trikresylphosphat (TKP)

3. Schicht (Zwischenschicht)

1,18 g Gelatine

0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,08 g Dibutylphthalat (DBP)

4. Schicht (grünempfindliche Schicht)

grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,45 µm) aus 0,40 g AgNO₃ mit

1,02 g Gelatine

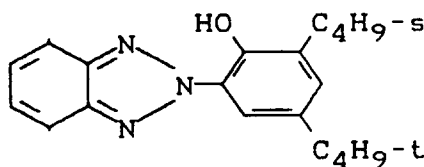
0,37 g Purpurkuppler M-1

0,40 g DBP

5. Schicht (Zwischenschicht)

1,20 g Gelatine

0,66 g UV-Absorber der Formel



0,052 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,36 g TKP

6. Schicht (rotempfindliche Schicht)

rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,42 μm) aus 0,28 g AgNO_3 mit

0,84 g Gelatine

5 0,39 g Blaugrünkuppler C-1

0,39 g TKP

7. Schicht (UV-Schutzschicht)

0,65 g Gelatine

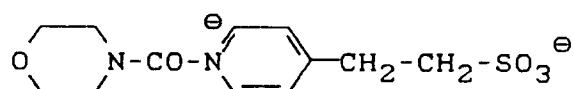
0,21 g UV-Absorber wie in 5. Schicht

10 0,11 g TKP

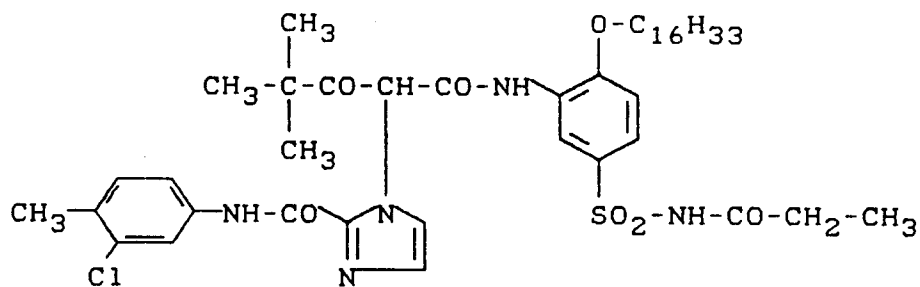
8. Schicht (Schutzschicht)

0,65 g Gelatine

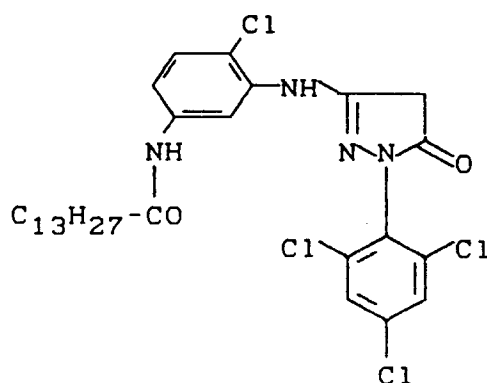
0,39 g Härtungsmittel der Formel



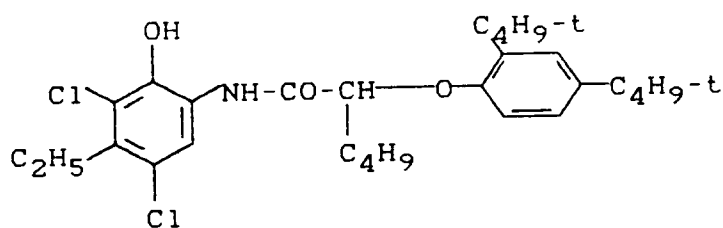
0,005 g Polymethylmethacrylatteilchen mit einem Teilchendurchmesser von 1 μm
Y-1



M-1



C-1



Verarbeitung

a) Farbentwickler - 45 s - 35 ° C

Triethanolamin	9,0 g/l
NN-Diethylhydroxylamin	4,0 g/l
Diethylenglykol	0,05 g/l
3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methansulfonamidoethyl-anilin-sulfat	5,0 g/l
Kaliumsulfid	0,2 g/l
Triethylenglykol	0,05 g/l
Kaliumcarbonat	22 g/l
Kaliumhydroxid	0,4 g/l
Ethylendiamintetraessigsäure di-Na-Salz	2,2 g/l
Kaliumchlorid	2,5 g/l
1,2-Dihydroxybenzol-3,4,6-trisulfonsäure-trinatriumsalz	0,3 g/l
auffüllen mit Wasser auf 1.000 ml; pH 10,0	

b) Bleichfixierbad - 45 s - 35 ° C

Ammoniumthiosulfat	75 g/l
Natriumhydrogensulfid	13,5 g/l
Ammoniumacetat	2,0 g/l
Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	57 g/l
Ammoniak 25 gew.-%ig	9,5 g/l
Essigsäure	9,0 g/l
auffüllen mit Wasser auf 1.000 ml; pH 5,5	

c) Wässern - 2 min - 33 ° C

Beispiele 2 bis 11

Diese Beispiele unterscheiden sich von Beispiel 1 dadurch, daß die 8. Schicht zusätzlich die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Verbindungen enthält.

Es werden von den Materialien der Beispiele 1 bis 11 der Gleitreibungskoeffizient (GK) vor und nach der Verarbeitung, der Haftreibungskoeffizient (HK) vor und nach der Verarbeitung und die Trockenkratzfestigkeit (TKF) vor und nach der Verarbeitung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 festgehalten.

Beispiel	Verbindung	Menge mg/m ²	GK 1	GK 2	HK 1	HK 2	TKF 1	TKF 2
1	-	-	0,67	0,69	0,68	0,71	324	278
2	V 1	1,2	0,41	0,60	0,46	0,61	640	440
3	V 1	2,4	0,36	0,61	0,38	0,62	663	465
4	V 1	4,8	0,25	0,57	0,26	0,59	886	532
5	A 1	4	0,48	0,50	0,48	0,51	535	528
6	A 1	7	0,33	0,36	0,33	0,37	686	626
7	A 1	10	0,30	0,25	0,31	0,27	894	744
8	A 2	7	0,32	0,35	0,33	0,35	695	652
9	V 2	4	0,49	0,54	0,51	0,55	635	396
10	V 2	10	0,35	0,59	0,37	0,61	728	396
11	V 3	10	0,33	0,48	0,33	0,49	677	502

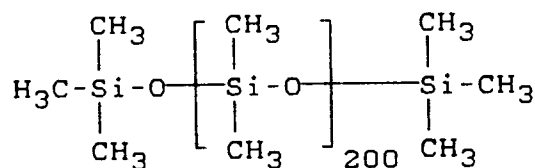
1: vor Verarbeitung

2: nach Verarbeitung

GK und HK sind dimensionslose Größen

TKF wird in mN angegeben

V 1 ist eine Polydimethylsiloxan der Formel



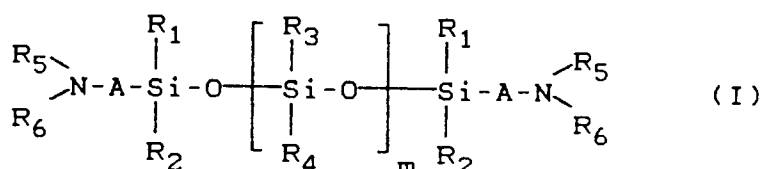
V 2 ist ein vernetztes methoxygruppenhaltiges Dimethylpolysiloxan, hergestellt aus der Hydrolyse der Mischung:
 52 g Trichlormonomethylsilan,
 130 g Dimethyldichlorsilan,

- 22 g Trimethylmonochlorsilan in Xylol/Methanol/Wasser.
 V 3 ist ein hochvernetztes butoxygruppenhaltiges Methylsiloxan in Xylol/Butanol, hergestellt aus der Hydrolyse der Mischung:
 840 g Trichlormonomethylsilan,
 90 g Dimethyldichlorsilan,
 14 g Trimethylmonochlorsilan in Xylol/Butanol/Wasser.

Es zeigt sich, daß die erfindungsgemäßen Beispiele 5 bis 8 konstante Werte für GK, HK und TKF vor und nach Verarbeitung liefern, während die Vergleichsversuche entweder auf zu schlechtem Niveau liegen oder bei gutem Wert vor der Verarbeitung sich durch die Verarbeitung erheblich verschlechtern.

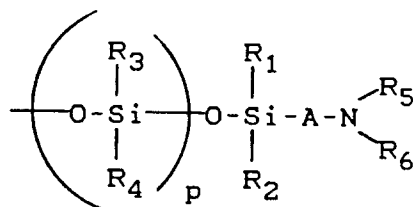
Patentansprüche

1. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial, das einen Träger und darauf wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie eine Schutzschicht über der lichtempfindlichen Schicht und gegebenenfalls eine Rückseitenschicht enthält, wobei Schutzschicht und/oder Rückseitenschicht Gelatine enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die gelatinehaltige Schutzschicht und/oder die gelatinehaltige Rückseitenschicht ein Silikonöl der Formel I



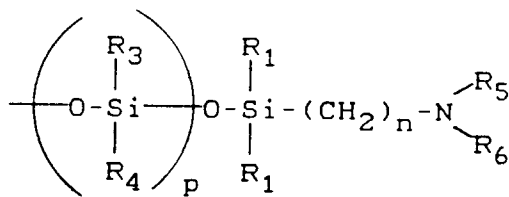
enthält, worin

- R₁ Hydroxy, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy,
 R₂ einen Rest der Formel



- oder R₁
 R₃, R₄ Alkyl, Aryl, Cycloalkyl,
 R₅, R₆ H, Alkyl, Aminoalkyl, Polyaminoalkyl,
 A einen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei zwischen dem Si-Atom und dem N-Atom eine Kohlenstoffkette von wenigstens 3 C-Atomen ist,
 m 10 bis 1000 und
 p 1 bis 350 bedeuten,
 und gehärtet ist.

2. Fotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Silikonöl der Formel I in der Schutzschicht über der wenigstens einen lichtempfindlichen Schicht eingesetzt wird.
3. Fotografisches Material nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht 0,2 bis 2 g Gelatine pro m² und das Silikonöl in einer Menge von 1 bis 100 mg/m² enthält.
4. Fotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 R₁ C₁-C₄-Alkoxy
 R₂ C₁-C₄-Alkoxy oder einen Rest der Formel



R₃, R₄ C₁ bis C₄-Alkyl

R₅, R₆ Wasserstoff, C₁ bis C₄-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl, einen Rest -CH₂-CH₂-NH₂ oder einen Rest -(CH₂-CH₂-NH)_q-CH₂-CH₂-NH₂

A -(CH₂-CH₂)_n-

m 50 bis 200,

n 3 bis 8,

p 30 bis 150 und

q 1 bis 8 bedeuten.

5. Fotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht und/oder Rückseitenschicht inerte Teilchen organischer oder anorganischer Natur enthalten.

6. Fotografisches Material nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die inerten Teilchen einen Teilchendurchmesser von 0,7 bis 2,5 µm aufweisen und in einer Menge von 1 bis 10 mg/m² eingesetzt werden.

7. Fotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung mit einem Soforthärter durchgeführt wird.