



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
13.12.95 Patentblatt 95/50

⑤① Int. Cl.⁶ : **G03C 1/76**

②① Anmeldenummer : **93112875.5**

②② Anmeldetag : **11.08.93**

⑤④ **Fotografisches Aufzeichnungsmaterial**

③⑩ Priorität : **24.08.92 DE 4228003**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
09.03.94 Patentblatt 94/10

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
13.12.95 Patentblatt 95/50

⑥④ Benannte Vertragsstaaten :
BE DE FR GB NL

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 490 302
EP-A- 0 494 121
US-A- 4 675 278

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

⑦② Erfinder : **Geiger, Markus, Dr.**
Sperberstrasse 14
D-40764 Langenfeld (DE)
Erfinder : **Steinbach, Hans-Horst, Dr.**
Weyerstrasse 4
D-51789 Lindlar (DE)

EP 0 585 672 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 verbesserten Oberflächeneigenschaften.

5 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.

10 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.

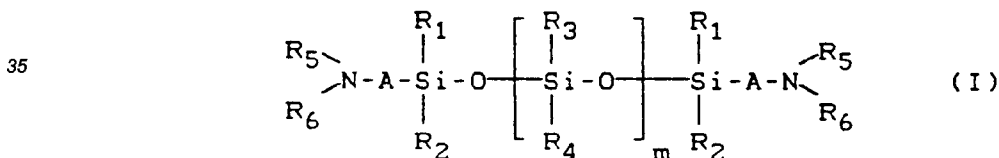
20 Verschlechtert sich ein zunächst optimal eingestellter Koeffizient durch die Verarbeitung, so ergeben sich am Verarbeitungsprodukt die gleichen Probleme.

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.

25 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.

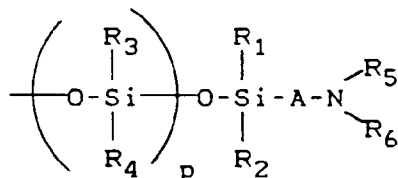
30 Überraschenderweise läßt sich diese Aufgabe dadurch lösen, daß man in wenigstens eine der beiden äußeren Schichten eines fotografischen Materials, die Gelatine enthält, ein Siliconöl der Formel I



40 worin

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

45



50

oder R₁
R₃, R₄ Alkyl, Aryl, Cycloalkyl,
R₅, R₆ H, Alkyl, Aminoalkyl, Polyaminoalkyl,
55 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,
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 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 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. Triazinhardtner, Vinylsulfonhardtner, 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 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 Gleitreibungskoeffizient.

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

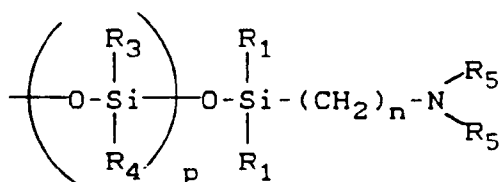
Der Haftreibungskoeffizient wird analog der Messung des Gleitreibungskoeffizient bestimmt und ist der Anfangswert der Messung.

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

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 -(CH₂-CH₂-NH)_q-CH₂-CH₂-NH₂

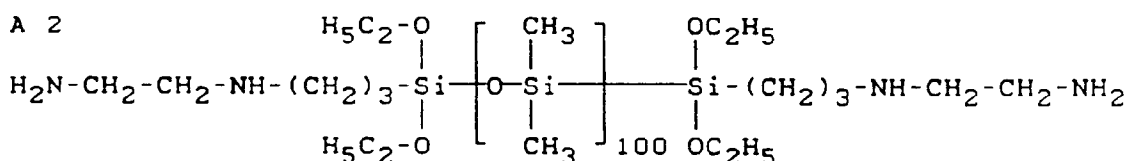
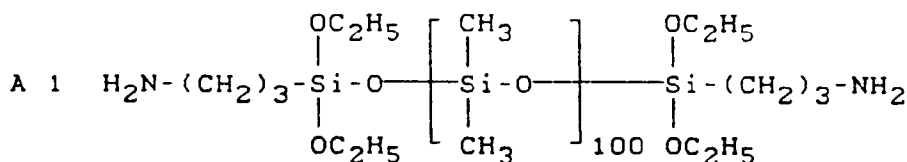
m 50 bis 200,

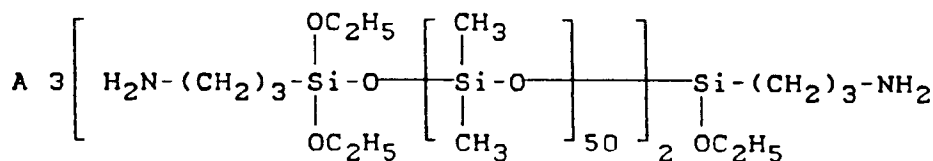
n 3 bis 8,

p 30 bis 150 und

q 1 bis 8.

Geeignete Verbindungen der Formel I sind z.B.





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. Octylpolyglykolether) oder kationische (z.B. Cetylammmoniumbromid) 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, farbpempfindliche Materialien für das Farbdiffusions-transfer-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, Poly-N-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 Silberbromidiodidemulsionen, im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrpapier üblicherweise Silberchloridbromid-

emulsionen 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. Silberbenztriazolat 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. 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 (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 Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, 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, Mercaptopyrimidine, 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.

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 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 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 (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 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 Apomercocyanine mit einer Rhodaningruppe.

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 Farmentwickleroxidaationsprodukten 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 Farmentwickleroxidaationsprodukten 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, 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 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 Farbreaktorkuppler 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.

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 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-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 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 Farbreaktorkupplerungsprodukten 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, 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, Tributyoxyethylphosphat, Trichlorpropylphosphat, Di-2-ethylhexylphenylphosphat, 2-Ethylhexylbenzoat, Dodecylbenzoat, 2-Ethylhexyl-p-hydroxybenzoat, Diethyldodecanamid, N-Tetradecylpyrrolidon, Isostearylalkohol, 2,4-Di-t-amylphenol, Dioctylacetat, 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 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 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, Abstandhalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{Min}-Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilisierung 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 ultraviolett absorbierende Kuppler (wie Blaugrünkuppler des α -Naphtholtyps) und ultraviolett absorbierende Polymere verwendet werden. Diese Ultraviolettabsorbentien können durch Beizen in ei-

ner 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.

5 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
10 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 µm, vorzugsweise im Bereich von 0,7 bis 2,5 µm. Die Abstandshalter sind wasserunlöslich und können alkaliumlöslich 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
20 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 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 Hydrochiondiether oder -monoether substituiert sind (JP-A-89 835/80) besonders wirksam.

30 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), 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 Mucochorsäure; 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.

50 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).

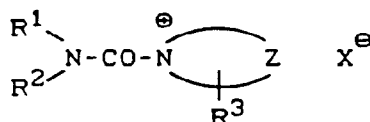
Bei diesen mit Gelatine sehr schnell reagierenden Härtungsmitteln handelt es sich z.B. um Carbamoylpyridiniumsalze, die mit freien Carboxylgruppen der Gelatine zu reagieren vermögen, so daß letz-

tere 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)



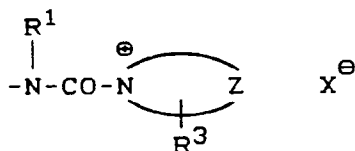
worin

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



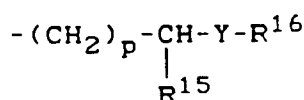
R¹ und R²

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,

R³

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



R⁴, R⁶, R⁷, R⁹, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁷, R¹⁸, und R¹⁹

R⁵

R⁸

R¹⁰

R¹¹

R¹²

R¹³

R¹⁶

m

n

p

Y

R¹³ und R¹⁴

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

Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder NR⁶R⁷,

-COR¹⁰

NR¹¹R¹²

C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

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

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

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

eine Zahl 1 bis 3

eine Zahl 0 bis 3

eine Zahl 2 bis 3 und

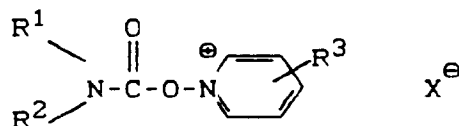
O oder NR¹⁷ bedeuten oder

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

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

X[⊖] ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist;

(b)



worin

R¹, R², R³ und X[⊖] 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 Farentwicklerv Verbindung lassen sich sämtliche Entwicklerv Verbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethin- bzw. Indophenolfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farentwicklerv Verbindungen sind aromatische, mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-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 Farentwickler 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 Farentwicklung kann ein saures Stopbad oder eine Wässerung folgen.

Üblicherweise wird das Material unmittelbar nach der Farentwicklung 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-Hydroxyethylethylendiamintrisessigsäure, 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 Farentwickler, Bleichen und Fixieren an.

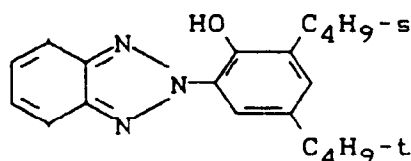
Beispiele

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 1Schichtaufbau 1

- 5 1. Schicht (Substratschicht)
0,2 g Gelatine
2. Schicht (blauempfindliche Schicht)
blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korn-
durchmesser 0,78 μm) aus 0,50 g AgNO_3 mit
- 10 1,38 g Gelatine
0,60 g Gelbkuppler Y-1
0,48 g Trikresylphosphat (TKP)
3. Schicht (Zwischenschicht)
1,18 g Gelatine
- 15 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 Korn-
durchmesser 0,45 μm) aus 0,40 g AgNO_3 mit
- 20 1,02 g Gelatine
0,37 g Purpurkuppler M-1
0,40 g DBP
5. Schicht (Zwischenschicht)
1,20 g Gelatine
- 25 0,66 g UV-Absorber der Formel

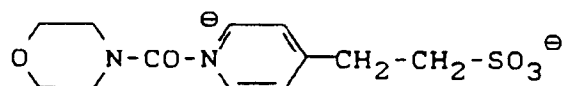
30



35

- 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 Korn-
durchmesser 0,42 μm) aus 0,28 g AgNO_3 mit
- 40 0,84 g Gelatine
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
- 45 0,11 g TKP
8. Schicht (Schutzschicht)
0,65 g Gelatine
0,39 g Härtungsmittel der Formel

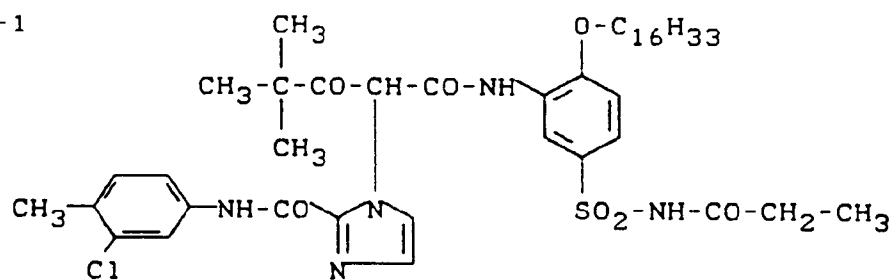
50



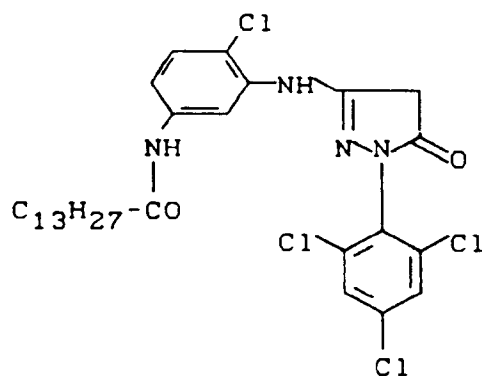
55

0,005 g Polymethylmethacrylatteilchen mit einem Teilchendurchmesser von 1 μm

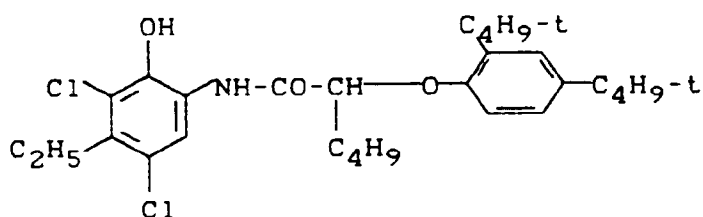
Y-1



M-1



C-1

Verarbeitunga) 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-methan-		
sulfonamidoethyl-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

5	Ammoniumthiosulfat	75	g / l
	Natriumhydrogensulfit	13,5	g / l
	Ammoniumacetat	2,0	g / l
	Ethylendiamintetraessigsäure		
10	(Eisen-Ammonium-Salz)	57	g / l
	Ammoniak 25 gew.-%ig	9,5	g / l
	Essigsäure	9,0	g / l

15

auffüllen mit Wasser auf 1.000 ml; pH 5,5

c) Wässern - 2 min - 33°C

Beispiele 2 bis 11

20

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.

25

30

35

40

45

50

55

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

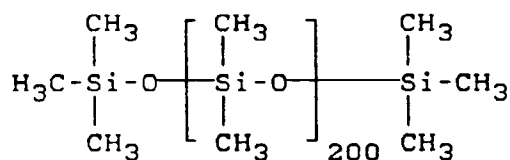
1: vor Verarbeitung

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 Trichlormonomomethylsilan,

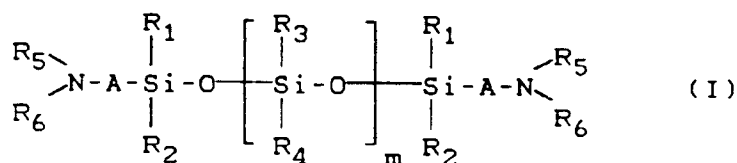
90 g Dimethyldichlorsilan,

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.

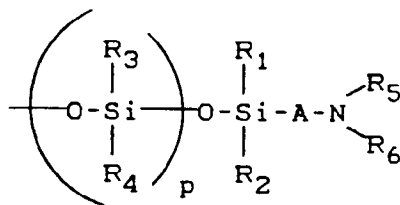
Patentansprüche

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 Alkylrest 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.

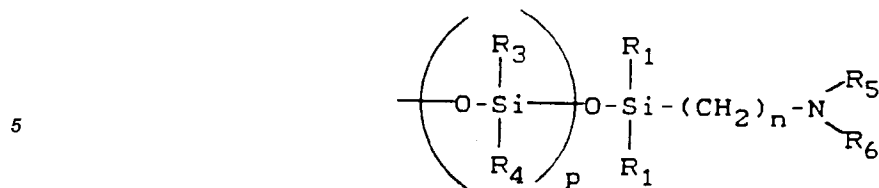
2. Fotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Silikonöl der Formel I in der Schutzschicht über der wenigstens einen lichtempfindlichen Schicht eingesetzt wird.

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

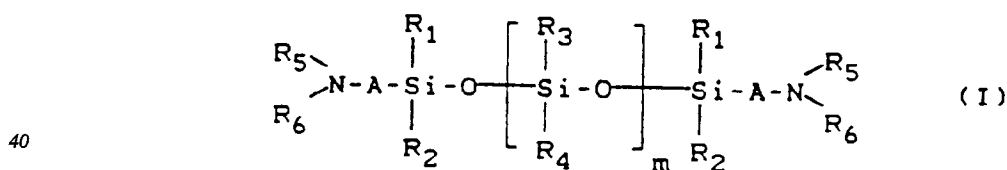


- 10
- R_3, R_4 C_1 bis C_4 -Alkyl
 R_5, R_6 Wasserstoff, C_1 bis C_4 -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl, einen Rest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ oder einen Rest $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_q-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
- A $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$
m 50 bis 200,
n 3 bis 8,
15 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.
- 20
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/m^2 eingesetzt werden.
7. Fotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung mit einem Sofort-
25 härter durchgeführt wird.

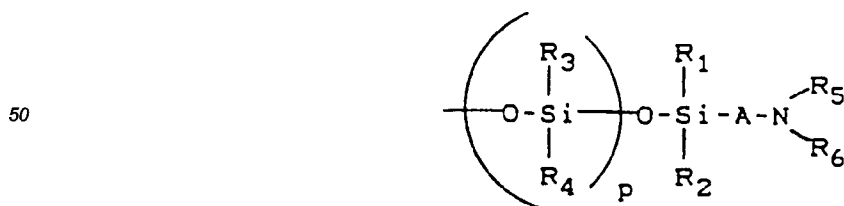
Claims

- 30 1. Photographic recording material which contains a support and thereupon at least one photosensitive silver halide emulsion layer together with a protective layer over the photosensitive layer and optionally a layer on the reverse side, wherein the protective layer and/or layer on the reverse side contains gelatine, characterised in that the protective layer containing gelatine and/or the layer on the reverse side containing gelatine contains a silicone oil of the formula I



in which

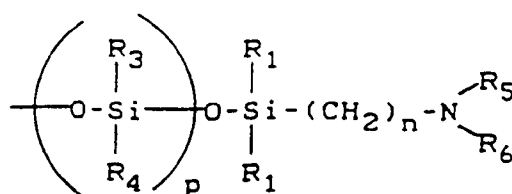
- 45 R_1 means hydroxy, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy,
 R_2 means a residue of the formula



- 55 or R_1
 R_3, R_4 mean alkyl, aryl, cycloalkyl,
 R_5, R_6 mean H, alkyl, aminoalkyl, polyaminoalkyl,
A means a straight-chain or branched alkene residue with 3 to 20 C atoms, wherein there is

between the Si atom and the N atom a carbon chain of at least 3 C atoms,
 m means 10 to 1000 and
 p means 1 to 350,
 and is hardened.

2. Photographic material according to claim 1, characterised in that the silicone oil of the formula I in the protective layer is used over the photosensitive layer, of which there is at least one.
3. Photographic material according to claim 2, characterised in that the protective layer contains 0.2 to 2 g of gelatine per m² and the silicone oil in an amount of 1 to 100 mg/m².
4. Photographic material according to claim 1, characterised in that
 R₁ means C₁ to C₄ alkoxy,
 R₂ means C₁ to C₄ alkoxy or a residue of the formula,

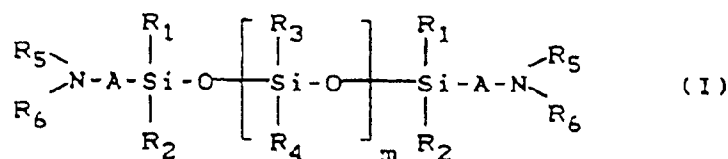


R₃, R₄ mean C₁ to C₄ alkyl,
 R₅, R₆ mean hydrogen, C₁ to C₄ alkyl, cyclohexyl or phenyl, a residue -CH₂-CH₂-NH₂ or a residue -
 (CH₂-CH₂-NH)_q-CH₂-CH₂-NH₂
 A means -(CH₂-CH₂)_n-
 m means 50 to 200,
 n means 3 to 8,
 p means 30 to 150 and
 q means 1 to 8.

5. Photographic material according to claim 1, characterised in that the protective layer and/or layer on the reverse side contain inert particles of an organic or inorganic nature.
6. Photographic material according to claim 5, characterised in that the inert particles have a particle diameter of 0.7 to 2.5 μm and are used in an amount of 1 to 10 mg/m².
7. Photographic material according to claim 1, characterised in that hardening is performed with an instant hardener.

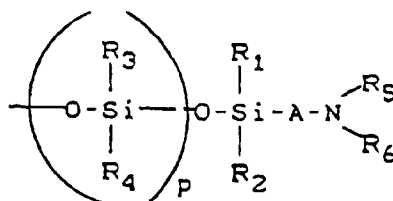
Revendications

1. Matériau d'enregistrement photographique, qui contient un support et sur celui-ci au moins une couche photosensible d'émulsion aux halogénures d'argent et une couche protectrice sur la couche photosensible et éventuellement une couche dorsale, dans lequel la couche protectrice et/ou la couche dorsale contiennent de la gélatine, caractérisé en ce que la couche protectrice contenant de la gélatine et/ou la couche dorsale contenant de la gélatine contiennent une huile de silicone de formule I



dans laquelle

R₁ est un groupe hydroxy, alcoxy, cycloalcoxy ou aryloxy,
 R₂ est un reste de formule



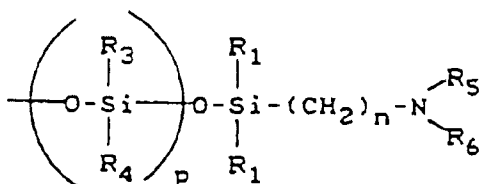
ou R₁,
 R₃ et R₄ sont chacun un groupe alkyle, aryle ou cycloalkyle,
 R₅ et R₆ sont chacun H ou un groupe alkyle, aminoalkyle ou polyaminoalkyle,
 A est un reste alkylène à chaîne droite ou ramifiée en C₃-C₂₀, avec une chaîne carbonée en au moins C₃ entre l'atome Si et l'atome N
 m est un nombre de 10 à 1 000 et
 p est un nombre de 1 à 350,
 et ladite couche est durcie.

2. Matériau photographique selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'huile de silicone de formule I est introduite dans la couche protectrice sur la ou les couches photosensibles.

3. Matériau photographique selon la revendication 2, caractérisé en ce que la couche protectrice contient 0,2 à 2 g de gélatine/m² et 1 à 100 mg d'huile de silicone/m².

4. Matériau photographique selon la revendication 1, caractérisé en ce que

R₁ est un groupe alcoxy en C₁-C₄
 R₂ est un groupe alcoxy en C₁-C₄ ou un reste de formule



R₃ et R₄ sont chacun un groupe alkyle en C₁-C₄
 R₅ et R₆ sont chacun un atome d'hydrogène ou un groupe ou un groupe alkyle en C₁-C₄, cyclohexyle ou phényle, un reste -CH₂-CH₂-NH₂ ou un reste -(CH₂-CH₂-NH))_q-CH₂-CH₂-NH₂
 A est un reste -(CH₂-CH₂)_n-
 m est un nombre de 50 à 200
 n est un nombre de 3 à 8
 p est un nombre de 30 à 150 et
 q est un nombre de 1 à 8.

5. Matériau photographique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche protectrice et/ou la couche dorsale contiennent des particules inertes organiques ou inorganiques.

6. Matériau photographique selon la revendication 5, caractérisé en ce que les particules inertes ont un diamètre moyen de particules de 0,7 à 2,5 µm et sont utilisées en quantité de 1 à 10 mg/m².

7. Matériau photographique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le durcissement est effectué avec un durcisseur instantané.