

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 616 256 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94103198.1**

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 7/396, G03C 7/392**

(22) Anmeldetag: **03.03.94**

(30) Priorität: **16.03.93 DE 4308323**

D-51373 Leverkusen (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.09.94 Patentblatt 94/38

(72) Erfinder: **Helling, Günter, Dr.**

In der Hildscheidt 16

D-51519 Odenthal (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

Erfinder: **Wagner, Klaus, Dr.**

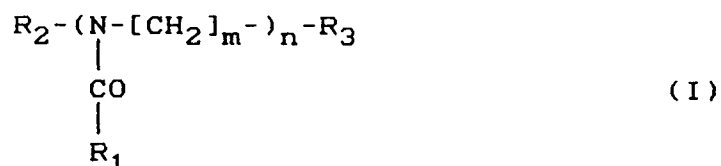
Höhenweg 22

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

D-51465 Bergisch Gladbach (DE)

(54) **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

(57) Ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit wenigstens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, das in einer Schicht eine Verbindung der Formel I



enthält, worin

R₁ H oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aralkyl oder Cycloalkyl

R₂ H oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Aralkyl oder eine Polymerkette

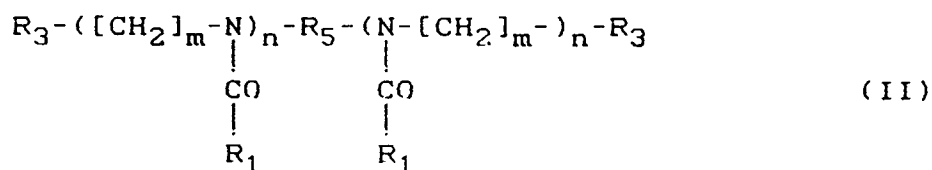
R₃ H, OH, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Halogen, NHR₄, O-CO-R₄, O-CO-NHR₄ oder einen gegebenenfalls substituierten Oxazolinring

R₄ gegebenenfalls substituiertes oder Alkyl, Aralkyl oder Aryl

m 2 oder 3,

n 2 bis 10.000,

oder eine Verbindung der Formel II



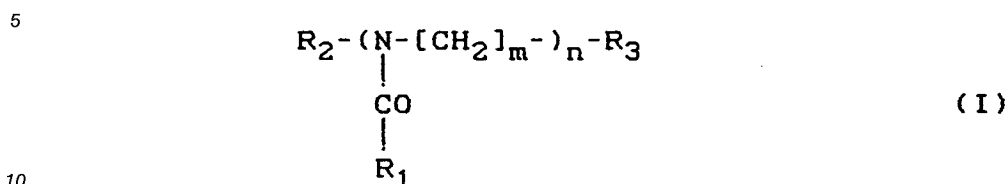
enthält, worin R₁, R₃, n und m die oben angegebene Bedeutung haben und gleich oder verschieden sein

EP 0 616 256 A1

können und

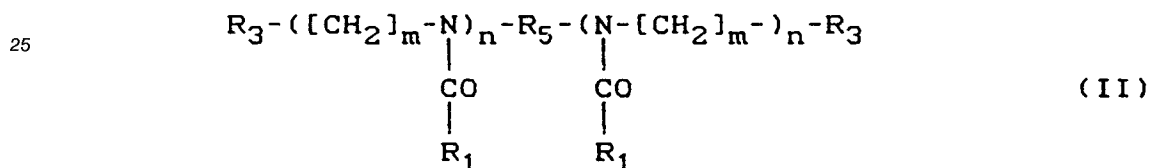
R_5 gegebenenfalls substituiertes Alkylen, Arylen, Aralkylen oder eine Polyaddition-, Polykondensations- oder ein Polymerisationskette
bedeuten, zeichnet sich durch verminderten Schleier bei gleicher Empfindlichkeit aus.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotoarafisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silber-halogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß es vor der Verarbeitung eine Verbindung der allgemeinen Formel I enthält:



worin

- R_1 H oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aralkyl oder Cycloalkyl
 R_2 H oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Aralkyl oder eine Polymerkette
 R_3 H, OH, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Halogen, NHR_4 , O-CO-R_4 , O-CO-NHR_4 oder einen gegebenenfalls substituierten Oxazolinring
 R_4 gegebenenfalls substituiertes oder Alkyl, Aralkyl oder Aryl
 m 2 oder 3, vorzugsweise 2
 n 2 bis 10.000, vorzugsweise 5 bis 2.000 bedeuten
 oder eine Verbindung der allgemeinen Formel II enthält



worin R_1 , R_3 , n und m die oben angegebene Bedeutung haben und gleich oder verschieden sein können und

- R_5 gegebenenfalls substituiertes Alkylen, Arylen, Aralkylen oder eine Polyadditions-, Polykondensations- oder ein Polymerisationskette
 bedeuten.

R_1 kann in einem Polymer verschieden sein, so daß Co-, Blockco- oder Pfropfpolymere möglich sind.

Die Verbindungen der Formeln (I) und (II) sind vorzugsweise wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar. Verbindungen der Formel (I) sind bevorzugt.

- Bevorzugte Verbindungen haben folgende Substituentenbedeutungen:

- R_1 C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere CH_3 ,
 R_2 gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, wobei als Substituenten insbesondere Phenyl und Sulfamoyl in Betracht kommen,
 R_3 OH.

- Die Polyaddition-, Polykondensation- oder Polymerisationsverbindungen R_5 sind beispielsweise Polyester, vorzugsweise aliphatische Polyester, Polyacetale, Polyether, Polyamide, Polyesteramide, Polycarbonate, Polyurethane, Polystyrole, Poly(meth)acrylate, gegebenenfalls substituierte Polyacrylamide, Polyalkylenverbindungen.

Die Verbindungen haben ein Molekulargewicht von etwa 300 bis 20.000, vorzugsweise 500 bis 5.000.

- Als Polyether seien z.B. die Polymerisationsprodukte des Ethylenoxids, Propylenoxids, Tetrahydrofurans, Butylenoxids sowie ihre Misch- oder Pfropfpolymerisationsprodukte, sowie die durch Kondensation von mehrwertigen Alkoholen oder Mischungen derselben gewonnenen Kondensate und die durch Alkoxylierung von mehrwertigen Alkoholen gewonnenen Produkte genannt.

Als Polyacetale kommen z.B. die aus Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage.

- Als Polyester, Polyesteramide und Polyamide sind die aus mehrwertigen gesättigten Carbonsäuren und mehrwertigen gesättigten Alkoholen, Aminoalkoholen, Diaminen und ihren Mischungen gewonnenen, überwiegend linearen Kondensate geeignet.

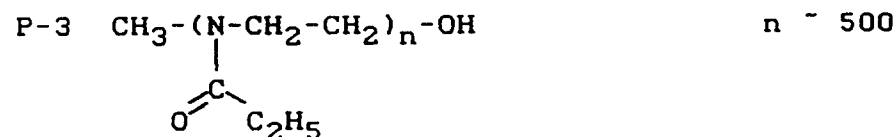
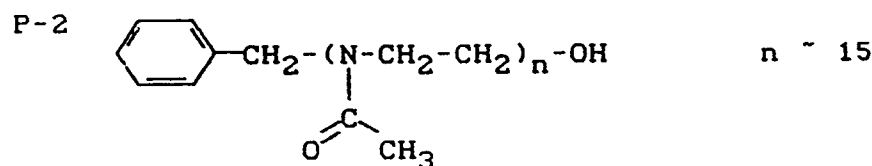
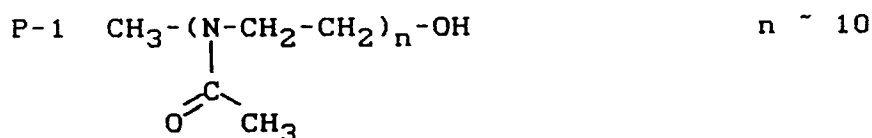
Als Polymerisate seien genannt Polystyrol, substituierte Polystyrole, Poly(meth)acrylate wie Polybutylacrylat, Polyethylacrylat, Polyhydroxyethylacrylat, Polymethylmethacrylat, Polyethylmethacrylat, gegebenenfalls substituierte Polyacrylamide oder Polymethacrylamide, Polyvinylether, Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen.

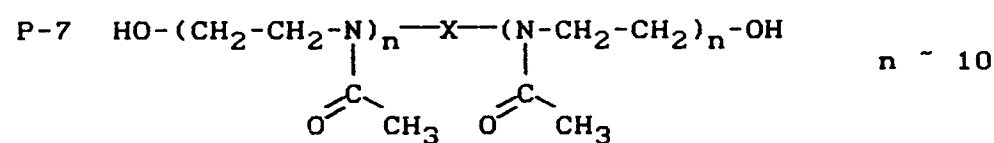
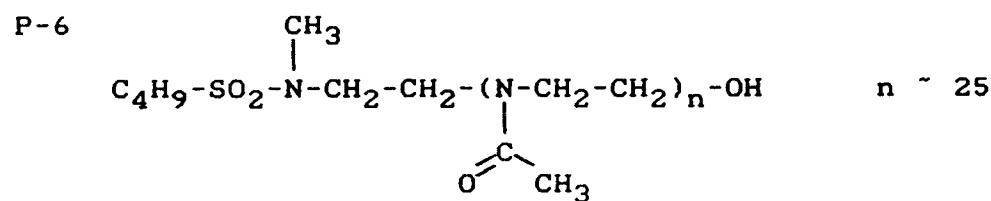
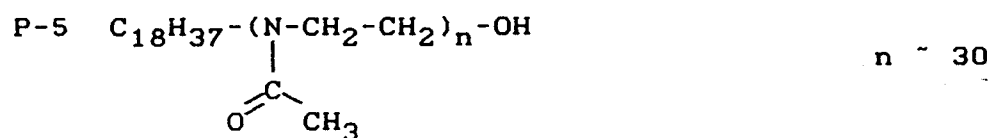
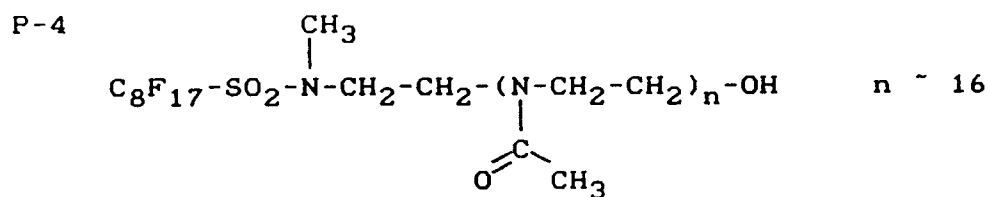
Die Synthese der Verbindungen I und II ist in Macromolecules, Vol. 19, No. 6, 1986 S. 1547, Polymer Bulletin 13, 447 (1985), Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1, 23-37 (1986), Macromolecules 1986, 19, 535 und Macromolecules 1973, 6, 805 beschrieben.

Nach JP-OS 78/124 425 wurden sie in der fotografischen Industrie bisher als Zusatz zu Bleichbädern verwendet, um die Bleichbarkeit zu verbessern.

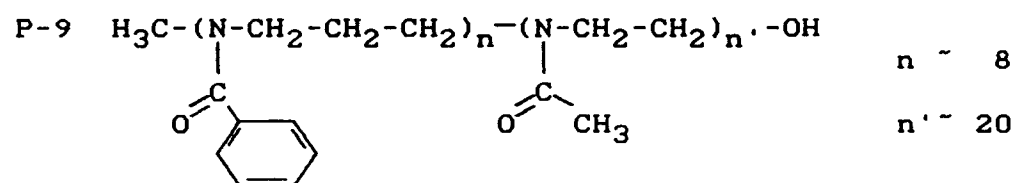
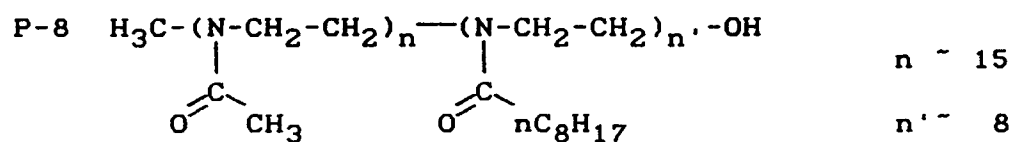
Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß diese Verbindungen, einem farbfotografischen Material vor Belichtung und Verarbeitung, d.h. im Zuge der Herstellung zugesetzt, den Schleier vermindern, ohne die Empfindlichkeit zu verschlechtern, die Lagerstabilität verbessern, den Anteil an tafelförmigen Silberhalogenidkörnern erhöhen bzw. deren Aspektverhältnis vergrößern und die Kolloidstabilität von Latices und Dispersionen verbessern.

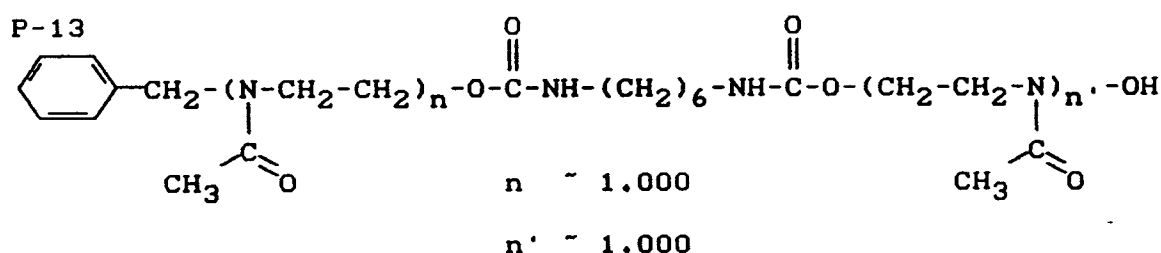
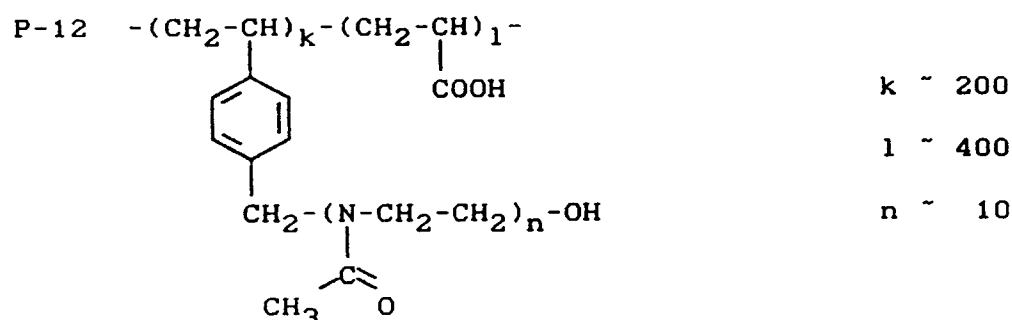
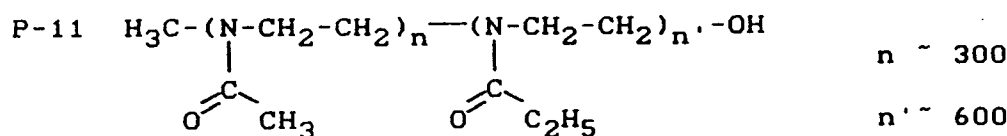
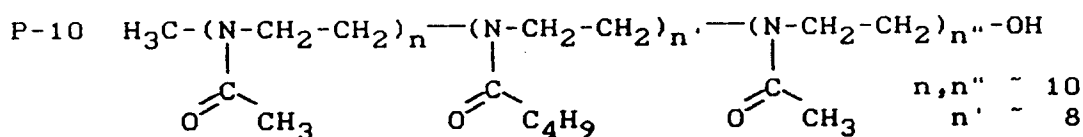
Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen sind





X = Polyester aus Adipinsäure und Butandiol; M_n (durch Endgruppenbestimmung) ~ 2.000





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

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

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

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

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

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

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

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

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

- 5 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

- 10 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.

- 15 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 grünpempfindlichen Schichten Purpurkuppler und den blauempfindlichen Schichten Gelbkuppler zugeordnet.

- 20 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 5-Pyrazolon-, Indazolon- oder Pyrazoloazotyp; Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom α -Benzoylacetyl- oder α -Pivaloylacetyltyp.

- 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 25 Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird (Maskenkuppler), und die Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbentwickleroxidaionsprodukten im wesentlichen farblose Produkte ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbentwickleroxidaionsprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei entweder direkt oder nachdem aus dem primär abgespaltenen Rest eine 30 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 Azotyp, z.B. Triazole und Benzotriazole freisetzen, sind 35 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 Farbentwickler abspalten, sondern erst nach einer weiteren Folgereaktion, die beispielsweise mit einer Zeitsteuergruppe erreicht 40 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 45 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.

- 50 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 55 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 Farentwickleroxida-tionsprodukten 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 Mahlverfah-ren sind beispielsweise in DE-A-26 09 741 und DE-A-26 09 742 beschrieben.

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

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

Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Gießlösung eingebracht werden. Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A-25 41 230, DE-A-25 41 274, DE-A-28 35 856, EP-A-O 014 921, EP-A-O 069 671, EP-A-O 130 115, US-A-4 291 113.

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

Geeignete Ölbildner sind z.B. Phthalsäurealkylester, Phosphonsäureester, Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoesäureester, Amide, Fettsäureester, Trimesinsäureester, Alkohole, Phenole, Anilinderi-vate 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-ethylhex-ylphenylphosphat, 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-naphtha-lin.

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

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

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

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

Der mittlere Teilchendurchmesser der Abstandshalter liegt insbesondere im Bereich von 0,2 bis 10 μm . 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 Weißstabilität 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, 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, Feuch-

tigkeit 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 können mit den üblichen Härtungsmitteln gehärtet werden.

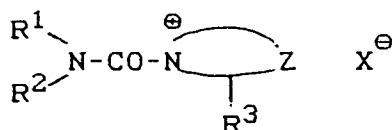
- 5 Geeignete Härtungsmittel sind z.B. Formaldehyd, Glutaraldehyd und ähnliche Aldehydverbindungen, Diacetyl, Cyclopentadion und ähnliche Ketonverbindungen, Bis-(2-chlorethylharnstoff), 2-Hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die reaktives Halogen enthalten (US-A-3 288 775, US-A-2 732 303, GB-A-974 723 und GB-A-1 167 207), Divinylsulfonverbindungen, 5-Acetyl-1,3-diacryloylhexahydro-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die eine reaktive Olefinbindung enthalten (US-A-3 635 718, US-A-3 232 763 und GB-A-994 869); N-Hydroxymethylphthalimid und andere N-Methylolverbindungen (US-A-2 732 316 und US-A-2 586 168); Isocyanate (US-A-3 103 437); Aziridinverbindungen (US-A-3 017 280 und US-A-2 983 611); Säurederivate (US-A-2 725 294 und US-A-2 725 295); Verbindungen vom Carbodiimidtyp (US-A-3 100 704); Carbamoylpyridiniumsalze (DE-A-22 25 230 und DE-A-24 39 551); Carbamoyloxypyridiniumverbindungen (DE-A-24 08 814); Verbindungen mit einer Phosphor-Halogen-Bindung (JP-A-113 929/83); N-Carbonyloximid-Verbindungen (JP-A-43353/81); N-Sulfonyloximido-Verbindungen (US-A-4 111 926), Dihydrochinolinverbindungen (US-A-4 013 468), 2-Sulfonyloxypyridiniumsalze (JP-A-110 762/81), Formamidiniumsalze (EP-A-0 162 308), Verbindungen mit zwei oder mehr N-Acyloximino-Gruppen (US-A-4 052 373), Epoxyverbindungen (US-A-3 091 537), Verbindungen vom Isoxazoltyp (US-A-3 321 313 und US-A-3 543 292); Halogencarboxyaldehyde, wie Mucochlorsäure; Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Di-chlordioxan; und anorganische Härter, wie Chromalaun und Zirkonsulfat.

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

- 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).

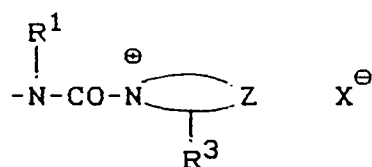
Bei diesen mit Gelatine sehr schnell reagierenden Härtungsmitteln handelt es sich z.B. um Carbamoylpyridiniumsalze, die mit freien Carboxylgruppen der Gelatine zu reagieren vermögen, so daß letztere mit freien Aminogruppen der Gelatine unter Ausbildung von Peptidbindungen und Vernetzung der Gelatine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

- 35 Geeignete Beispiele für Soforthärter sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formeln
(a)



- 45 worin
R¹
R²

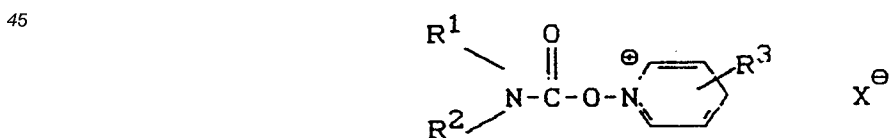
Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet, die gleiche Bedeutung wie R¹ hat oder Alkylen, Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel



55

		verknüpft ist, oder
	R ¹ und R ²	zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C ₁ -C ₃ -Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,
5		
	R ³	für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, -NR ⁴ -COR ⁵ , -(CH ₂) _m -NR ⁸ R ⁹ , -(CH ₂) _n -CONR ¹³ R ¹⁴ oder
10		
	$-(CH_2)_p-CH-\underset{\substack{ \\ R^{15}}}{Y}-R^{16}$	
15		oder ein Brückenglied oder eine direkte Bindung an eine Polymerkette steht, wobei
	R ⁴ , R ⁵ , 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
20	R ¹⁰	NR ¹¹ R ¹²
	R ¹¹	C ₁ -C ₄ -Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,
	R ¹²	Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,
25	R ¹²	Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,
	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
30	Y	0 oder NR ¹⁷ bedeuten oder
	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,
35		
	Z	die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und
40	X ^e	ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist;

(b)



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 Harter. Mit ihnen kann man einzelnen Schichten, z.B. die Schutzschicht besonders stark vernetzen. Dies ist wichtig, wenn man die Silberhalogenid-Schicht wegen der Silberdeckerkrafteerhöhung 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 Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B. von Ethylendiamintetraessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Diethylen-triamin-pentaessigsäure, 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 Far Rentwickler, Bleichen und Fixieren an.

Beispiel 1

Herstellung der Emulsionen

Emulsion 1 (EM 1)

In einem 10 l-Reaktionskessel wurde eine wäßrige Lösung aus 30 g inerter Knochengelatine, 36 g KBr und 3,2 g KJ in 3 l Wasser vorgelegt.

Dieser Vorlage wurden bei einer Temperatur von 70 °C 1.200 ml einer wässrigen Lösung von 136 g AgNO₃ und 1.200 ml einer wässrigen Lösung von 150 g KBr und 6,8 g KJ mit jeweils konstanter Dosierung über einen Zeitraum von 30 min zugeführt.

Nach einer Pause von 10 min wurden weitere 1.600 ml einer wässrigen Lösung von 204 g AgNO₃ und 1.600 ml einer wässrigen Lösung von 130 g NH₄Br über einen Zeitraum von 32 min mit konstanter Dosierung zugeführt.

Danach wurde die Emulsion abgekühlt, durch Ansäuern und unter Zusatz eines Flockmittels ausgeflockt. Das Flockulat wurde mehrfach ausgewaschen und unter Zusatz von inerter Knochengelatine redispersiert, so daß sich ein Silber/Gelatine-Gewichtsverhältnis von 1:0,3 (bezogen auf Silbernitrat) ergab.

Die so erhaltene Emulsion hatten einen mittleren Korndurchmesser von 0,8 µm und einen Iodidgehalt von 3 Mol-%.

Der Anteil von tafelförmigen Kristallen an der Gesamtprojektionsfläche betrug nach elektronenmikroskopischen Aufnahmen ca. 35 %. Das durchschnittliche Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle lag bei 3,5. EM 1 ist eine Vergleichsemulsion.

EM 2 (erfindungsgemäß)

EM 2 wurde wie EM 1 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 0,34 g der Verbindung P 3 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 85 % und das mittlere

Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle 7,5.

EM 3 (erfindungsgemäß)

5 EM 3 wurde wie EM 1 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 1,36 g der Verbindung P 3 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 95 % und das mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle 17.

EM 4 (erfindungsgemäß)

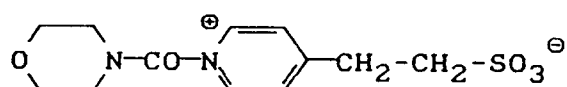
10

EM 4 wurde wie EM 1 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 3,4 g der Verbindung P 3 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 97 % und das mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle > 25.

15 Die Emulsionen EM 1 bis EM 4 wurden mit Gold- und Schwefelverbindungen optimal gereift, mit 5 mmol 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pro Mol AgNO₃ stabilisiert und mit dem Rotsensibilisator S 1 spektral sensibilisiert. Sodann wurden die nachfolgenden Schichtaufbauten 1 bis 4 hergestellt, die sich lediglich in der Art der eingesetzten Emulsion unterschieden. Es wurden die optimale Sensibilisatorbelegung, der Schleier, die relative Rotempfindlichkeit und die relative Blauempfindlichkeit geprüft. Der Träger war Cellulosetriacetat; die Mengen beziehen sich auf 1 m².

20 Schicht 1 (Antihaloschicht) Schwarzes kolloidales Silbersol aus
0,4 g Ag und
3,0 g Gelatine
Schicht 2 (Zwischenschicht)
0,5 g Gelatine
25 Schicht 3 (Rotempfindliche Schicht)
rotsensibilisierte Emulsion gemäß Tabelle 1 aus
5,1 g AgNO₃
6,0 g Gelatine
2,4 g Blaugrünkuppler BG 1
30 Schicht 4 (Zwischenschicht)
1,0 g Gelatine
Schicht 5 (Härtungsschicht)
0,24 g Gelatine
0,3 g Härtungsmittel der Formel

35



40

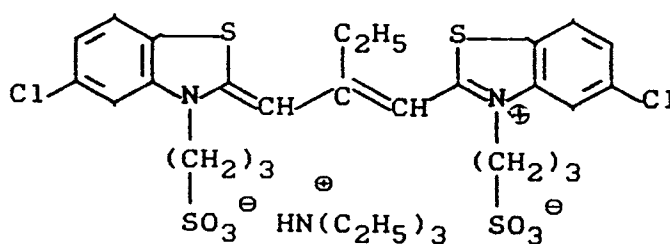
Tabelle 1

45

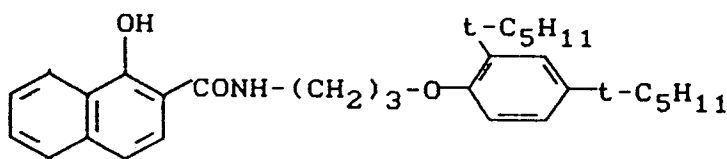
Emulsion	optimale Belegung mit Rotsensibilisator S 1 [$\mu\text{mol/mol Ag}$]	Schleier	rel. Rot-Empfindlichkeit	rel. Blau-Empfindlichkeit
EM 1	250	0,25	100	100
EM 2	320	0,23	123	102
50 EM 3	390	0,21	148	100
EM 4	440	0,18	132	98

Rotsensibilisator S 1:

55



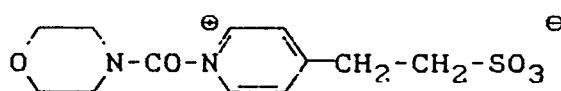
Blaugrünkuppler BG 1

Beispiel 2 (Versuche 1 - 4, Tabelle 2)

Zu einer Silberbromidioidemulsion (A) mit einem mittleren Korndurchmesser 1,0 μm , einem Iodidgehalt von 11,5 Mol-%, einem Silber/Gelatine-Gewichtsverhältnis von 1:0,3 (bezogen auf Silbernitrat) und einem Gehalt von 1,18 mol AgNO_3 je kg Emulsion, die mit 5 mmol 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden je mol AgNO_3 versetzt war, wurden jeweils die in Tabelle 2 für die Versuche Nr. 1 bis 4 angegebenen Mengen der Verbindung P 3/mol AgNO_3 zugegeben. Vor Beguß wurde jeweils pro kg Emulsion noch 900 g einer 10gew.-%igen Gelatinelösung und 500 g einer 10gew.-%igen Kupplerdispersion des Gelbkupplers GB 1 sowie Netzmittel und Wasser zugegeben.

Die Emulsionen wurden auf die aus einer Silberdispersion bestehende Lichthofschutzschicht eines Celluloseacetatträgers mit einem Silberauftrag entsprechend 4,6 g AgNO_3/m^2 vergossen.

Auf die einzelnen Emulsionsschichten wurde jeweils eine Schutzschicht, die ein Härtungsmittel der Formel



und ein Netzmittel enthielt, mit einer Auftragsdicke von 2 g Gelatine/ m^2 und 340 mg Härtungsmittel/ m^2 aufgetragen.

Die Proben wurden nach Herstellung, nach Heizschranklagerung (3 Tage, 60°C, 34 % rel. Luftfeuchtigkeit) und nach Tropenschranklagerung (7 Tage, 35°C, 90 % rel. Luftfeuchtigkeit) wie folgt geprüft:

Die Proben wurden in einem Sensitometer hinter einem Stufenkeil belichtet, in dem folgenden Entwickler bei 38°C 195 Sekunden entwickelt und der weiteren Verarbeitung unterworfen.

Entwickler	
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure-dinatriumsalz	2 g
Ethylendiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure	2 g
Kaliumcarbonat	34,1 g
Natriumhydrogencarbonat	1,55 g
Natriumdisulfit	0,28 g
Natriumsulfit	3,46 g
Kaliumbromid	1,34 g
Hydroxylaminsulfat	2,4 g
4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-(β -hydroxyethyl)anilin	4,7 g
mit Wasser auf 1 l auffüllen.	

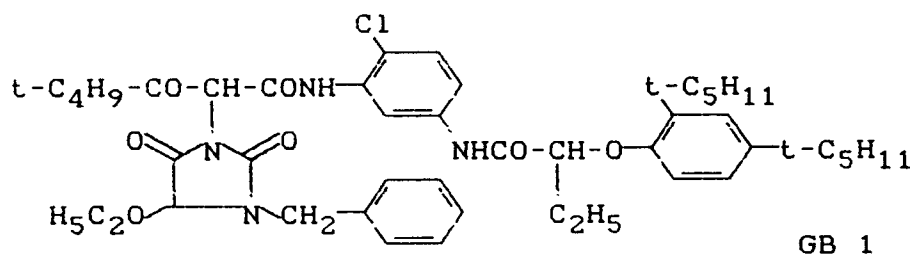
Die weitere Verarbeitung umfaßt die folgenden Bäder:

Stoppbad	1 Minute bei 38 ° C;
Bleichbad	3 1/4 Minuten bei 38 ° C;
Wässern	3 1/2 Minuten bei 38 ° C;
Fixierbad	3 1/4 Minuten bei 38 ° C;
Wässern	5 Minuten bei 38 ° C.

Die verwendeten Stopp-, Bleich- und Fixierbäder entsprechen den üblicherweise verwendeten (British Journal of Photography, 1974, Seiten 597 und 598).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Der Gelbkuppler GB 1 hatte folgende Struktur:



Beispiel 3 (Versuche 5 bis 7, Tabelle 2)

Beispiel 3 entspricht in seiner Ausführung Beispiel 2 mit dem Unterschied, daß eine Silberbromidioidemulsion mit 9 Mol-% Iodid und einem mittleren Korndurchmesser von 1,1 μ m (Emulsion B), sowie die in Tabelle 2 für die Versuche 5 bis 7 angegebenen Mengen der Verbindung P 3/Mol AgNO_3 verwendet wurden.

Verarbeitung und Prüfung entsprachen Beispiel 2.

Beispiel 4 (Versuche 8 bis 10, Tabelle 2)

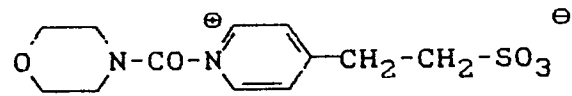
Die in Beispiel 2 verwendete Emulsion A wurde nach Zusatz von 5 mmol 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden je mol AgNO_3 mit 300 μ mol Rotsensibilisator S 1 pro mol AgNO_3 und dann jeweils mit den in Tabelle 2 für die Versuche 8 bis 10 angegebenen Mengen der Verbindung P 3/Mol AgNO_3 versetzt. Vor

Beguß wurde jeweils pro kg Emulsion noch 700 g einer 10gew.-%igen Gelatinelösung und 300 g einer 9,8 gew.-%igen Kupplerdispersion des Blaugrünkupplers BG 1 sowie Netzmittel und Wasser zugegeben.

Die Emulsionen wurden auf die aus einer Silberdispersion bestehende Lichthofschuttschicht eines Celluloseacetatträgers mit einem Silberauftrag entsprechend 5,5 g AgNO_3/m^2 vergossen.

Auf die einzelnen Emulsionsschichten wurde jeweils eine Schutzschicht, die ein Härtungsmittel der Formel

5



10 und ein Netzmittel enthielt, mit einer Auftragsdicke von 2 g Gelatine/m² und 340 mg Härtungsmittel/m² aufgetragen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

Versuch Nr.	Emulsion	Schicht	Menge an P 3 (mg)	E_F	S_F	ΔE_{HU}	ΔS_{HU}	ΔE_{HB}	ΔS_{HB}	ΔE_{TU}	ΔS_{TU}	ΔE_{TB}	ΔS_{TB}
1	A	I	0	384	54	- 12	22	- 18	9	- 18	42	- 27	47
2	"	"	17	387	41	6	8	- 10	4	5	2	- 4	6
3	"	"	42,5	388	38	7	7	- 9	2	5	1	- 1	4
4	"	"	85	389	36	4	4	- 11	0	4	0	- 1	3
5	B	"	0	382	40	- 4	16	- 17	18	- 2	13	- 12	27
6	"	"	85	383	31	2	10	- 8	6	2	0	- 3	11
7	"	"	170	385	29	2	7	- 8	3	2	2	- 2	12
8	A	II	0	417	21	- 4	9	- 3	6	- 13	35	- 21	47
9	"	"	120	419	20	0	6	0	2	- 8	22	- 9	22
10	"	"	180	418	21	- 1	4	2	2	- 1	12	4	26

 E_F = Frischempfindlichkeit S_F = Frischschleier $\Delta E_{HU}(HB)$ = Änderung der Empfindlichkeit nach Heizschranklagerung unbelichtet (belichtet) $\Delta S_{HU}(HB)$ = Änderung des Schleiers nach Heizschranklagerung unbelichtet (belichtet) $\Delta E_{TU}(TB)$ = Änderung der Empfindlichkeit nach Tropenschranklagerung unbelichtet (belichtet) $\Delta S_{TU}(TB)$ = Änderung des Schleiers nach Tropenschranklagerung unbelichtet (belichtet)

Wie Tabelle 2 zeigt, werden durch die erfindungsgemäßen Substanzen der Schleier vermindert und die Lagerstabilität des fotografischen Materials deutlich verbessert.

Beispiel 5

Die Verbindungen P-1, P-4 und P-5 und die Purpurkuppler PP1 und PP2 werden verschiedenen Proben einer mit dem Grünsensibilisator S 2 spektral sensibilisierten Silberbromidioidemulsion mit 3 Mol-% Iodid und einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,75 μm zugemischt, die 75 g Silberbromidioidid und 72 g Gelatine bezogen auf 1 kg Emulsion enthält.

Die so präparierten Emulsionen wurden auf mit einer Haftschrift versehene Cellulosetriacetatschichtträger aufgetragen und getrocknet.

10 Fotografische Prüfung:

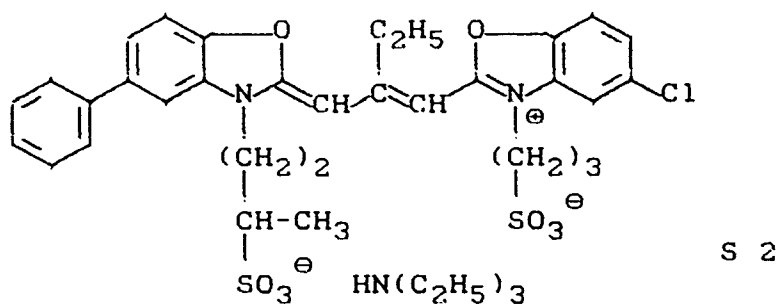
Die einzelnen Proben wurden mittels eines Sensitometers belichtet und danach unter Verwendung des in Beispiel 2 beschriebenen Farbentwicklers verarbeitet.

	Verarbeitung (min) (25 ° C)
Farbentwickler	10
Stoppbad	4
Zwischenwässerung	5
Bleichbad	5
Zwischenwässerung	5
Fixierbad	5
Schlußwässerung	10

Bei den Stopp-, Bleich- und Fixierbädern handelt es sich um übliche Badzusammensetzungen. Es wurde ein formalinfreies Schlußbad verwendet.

Die verarbeiteten Proben wurden sensitometrisch untersucht und hinsichtlich Schleier, Empfindlichkeit und maximaler Farbausbeute charakterisiert. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Der Grünsensibilisator S 2 hatte die Struktur:



45 Kuppler PP1

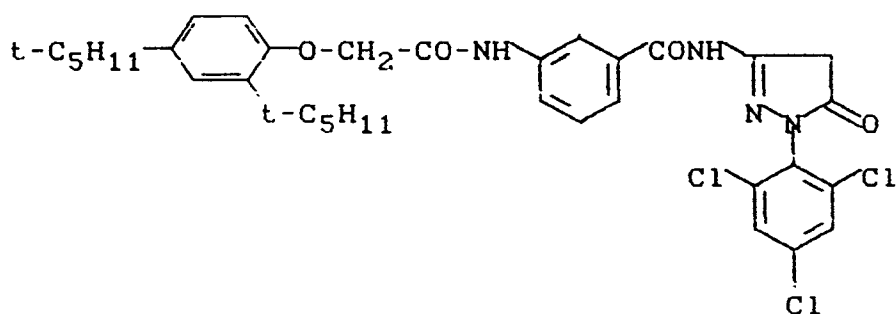
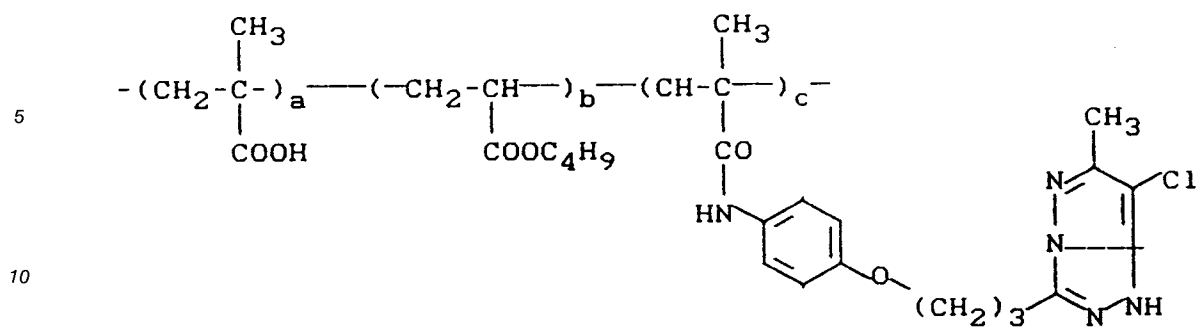


Tabelle 3

Kuppler PP2

Probe	Verbindung/ Menge(Gew.-% bezogen auf Gelatine	Kuppler	rel. Empfindlichkeit	max.Farbdichte	Schleier
1 Vergleich	-	PP1	100	2,38	0,34
2 erfindungsgemäß	P1/3	PP1	100	2,39	0,29
3 erfindungsgemäß	P1/5	PP1	100	2,38	0,27
4 Vergleich	-	PP2	100	3,14	0,37
5 erfindungsgemäß	P1/3	PP2	100	3,15	0,32
6 erfindungsgemäß	P1/5	PP2	100	3,13	0,30
7 erfindungsgemäß	P4/3	PP1	100	2,40	0,28
8 erfindungsgemäß	P4/5	PP1	100	2,38	0,29
9 erfindungsgemäß	P4/3	PP2	100	3,17	0,30
10 erfindungsgemäß	P4/5	PP2	100	3,15	0,31
11 erfindungsgemäß	P5/3	PP1	100	2,39	0,30
12 erfindungsgemäß	P5/5	PP1	100	2,37	0,28
13 erfindungsgemäß	P5/3	PP2	100	3,16	0,31
14 erfindungsgemäß	P5/5	PP2	100	3,18	0,30



15 a/b/c = 20/40/40 Gew.-%, Mn ~ 40.000

Beispiel 6

20 Nach dem in US 4 714 671 in Beispiel 1 angegebenen Verfahren wird ein Core/Shell-Weichmacherlatex hergestellt. Der erhaltene Latex zeigt gute Weichmachereigenschaften, ist aber bei Zusatz von Elektrolyten instabil. Durch Zusatz der Verbindungen P-4 oder P-5 wird die Kolloidstabilität des Latex deutlich verbessert (Tabelle 4).

Zur Prüfung geht man so vor, daß man zu 100 ml des Latex in einem 150 ml-Becherglas 0,5 ml der Elektrolytlösung tropft und anschließend die Latexstabilität beurteilt.

Tabelle 4

Verbindung	Menge (Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff)	Elektrolytzusatz (10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	Stabilität ²⁾
-	-	HCl	--
-	-	CaCl ₂	--
-	-	Zephirol ¹⁾	--
P-4	3	HCl	+
P-4	3	CaCl	+
P-4	3	Zephirol	-
P-4	5	HCl	+
P-4	5	CaCl	+
P-4	5	Zephirol	+
P-5	3	HCl	+
P-5	3	CaCl	+
P-5	3	Zephirol	+

1) Dodecyl-benzyl-dimethylammoniumchlorid

2) -- Latex flockt aus

- Teilchenvergrößerung

+ Latex bleibt stabil

Beispiel 7

Es wurde wie in Beispiel 6 verfahren. Anstelle des Weichmacherlatex wurde der in EP 237 877 als Polymerkuppler 1 bezeichnete Pyrazolotriazol-Latexkuppler mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gemischt und auf Elektrolytstabilität geprüft (Tabelle 5).

Das Beispiel zeigt, daß fotografisch nützliche Latices durch Zusatz der erfindungsgemäßen Polymeren in ihrer Stabilität deutlich verbessert werden können.

Tabelle 5

Verbindung	Menge Gew.-% (bezogen auf Polymerfeststoff)	Elektrolytzusatz (Gew.-%)	Stabilität ¹⁾
-	-	10 % HCl	-
-	-	10 % CaCl ₂	-
P-4	5	10 % HCl	+
P-4	5	10 % CaCl ₂	+
P-5	5	10 % HCl	+
P-5	5	10 % CaCl ₂	+

Vergleich

Vergleich

erfindungsgemäß

"

"

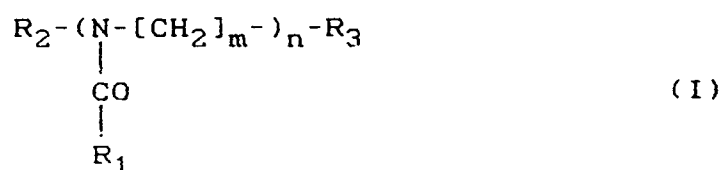
"

1) - Latex flockt aus

+ Latex bleibt stabil

Patentansprüche

1. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit wenigstens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Schicht vor der Verarbeitung eine Verbindung der Formel I

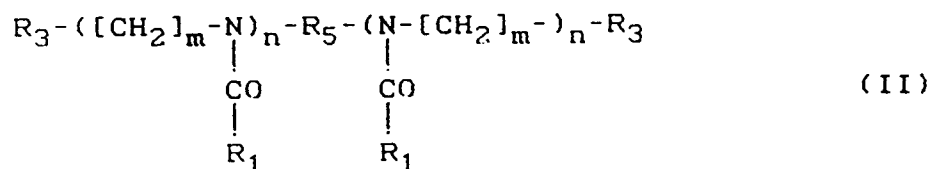


5

enthält, worin

- 10 R_1 H oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aralkyl oder Cycloalkyl
 R_2 H oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Aralkyl oder eine Polymerkette
 R_3 H, OH, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Halogen, NHR_4 , $O-CO-R_4$, $O-CO-NHR_4$ oder einen gegebenenfalls substituierten Oxazolinring
 R_4 gegebenenfalls substituiertes oder Alkyl, Aralkyl oder Aryl
15 m 2 oder 3, vorzugsweise 2
 n 2 bis 10.000, vorzugsweise 5 bis 2.000
oder eine Verbindung der Formel II

20



25

enthält, worin R_1 , R_3 , n und m die oben angegebene Bedeutung haben und gleich oder verschieden sein können und

- 30 R_5 gegebenenfalls substituiertes Alkylen, Arylen, Aralkylen oder eine Polyaddition-, Polykondensations- oder ein Polymerisationskette bedeuten.

2. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Schicht vor der Verarbeitung eine Verbindung der Formel (I) enthält,
worin

- R_1 C_1 - C_4 -Alkyl,
 R_2 gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl und
 R_3 OH bedeuten.

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 3198

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
D,X	JP-B-61 019 981 (KONISHIROKU) * Zusammenfassung * * Spalte 5, Zeile 13 - Spalte 9, Zeile 32 * * Spalte 12, Zeile 27 - Zeile 28 * ---	1	G03C7/396 G03C7/392
A	MAKROMOLEKULARE CHEMIE, RAPID COMMUNICATIONS, Bd.13, Nr.7, Juli 1992, BASEL CH Seiten 337 - 341 S.KOBAYASHI ET AL. 'Synthesis and polymerisation of butadiene-type poly(2-oxazoline) macromolecules' * Seite 337 * -----	2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) G03C C08G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 14. April 1994	Prüfer Magrizos, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			