

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 627 656 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
04.08.1999 Patentblatt 1999/31

(51) Int Cl.⁶: **G03C 1/053**, G03C 1/30

(21) Anmeldenummer: **94107919.6**

(22) Anmeldetag: **24.05.1994**

(54) **Fotografisches Aufzeichnungsmaterial**

Photographic recording material

Matériau d'enregistrement photographique

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

(30) Priorität: **03.06.1993 DE 4318438**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.12.1994 Patentblatt 1994/49

(73) Patentinhaber: **Agfa-Gevaert AG**
51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

- **Helling, Günter, Dr.**
D-51519 Odenthal (DE)
- **Dewanckele, Jean-Marie, Dr.**
B-9031 Drongen (BE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 339 371	EP-A- 0 370 226
FR-A- 1 459 681	US-A- 2 211 323
US-A- 4 315 071	US-A- 4 350 759

EP 0 627 656 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

[0001] Die Erfindung betrifft ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial, das hinsichtlich Naßkratzfestigkeit und Lagerstabilität verbessert ist.

[0002] Fotografische Materialien enthalten als Bindemittel im wesentlichen Gelatine. Die bindemittelhaltigen Schichten werden mit einem Vernetzungs- oder Härtungsmittel vernetzt, um den Materialien im trockenen und nassen Zustand sowie bei der Verarbeitung ausreichende Stabilität und Festigkeit zu verleihen. Als Härtungsmittel wurden früher Formaldehyd, Formaldehydhydrate oder Formaldehydabspalter verwendet (US 2 739 059). Nachdem sich zeigte, daß Aldehyde die in Colormaterialien enthaltenen Farbkuppler schädigt, wurde nach neuen Härtern gesucht. Es wurden dann Härter entwickelt, die die genannten Nachteile nicht aufweisen und bei modernen Mehrfachbegußsystemen, wie Kaskaden- und Vorhanggießern, angewendet werden können. Diese Härter wirken sehr schnell und werden als Schnell- und Soforthärter bezeichnet.

[0003] Die vorliegende Erfindung betrifft fotografische Materialien, die mit diesen Härtern, insbesondere Soforthärtern, gehärtet sind.

[0004] 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).

[0005] Die Schnell- und Soforthärter haben den Nachteil, daß aufgrund ihrer kurzen Härtungszeit eine zu niedrige Naßkratzfestigkeit und ein zu hoher Quellungsfaktor erzielt werden.

[0006] Nachteilig bei Verwendung von Gelatine als Bindemittel ist außerdem, daß die Stabilität des fotografischen Materials, insbesondere die Lichtstabilität, nicht zufriedenstellend ist.

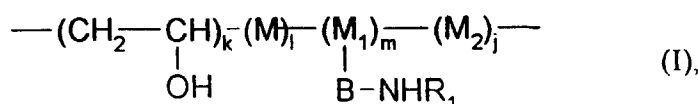
[0007] US 4 912 023 beschreibt die Verwendung von wasserlöslichen Polyacrylsäure/Polyvinylalkohol Blockcopolymeren als Bindemittelzusatz in fotografischen Materialien. Durch diese Verbindungen werden optische Aufheller in den fotografischen Materialien besser fixiert.

[0008] Nachteilig an diesen Verbindungen ist, daß die Härtung dieser Schichten mit Soforthärtungsmitteln nachteilig beeinflusst wird und Naßkraftfestigkeit und Quellungsfaktor nicht den Anforderungen, die an ein modernes fotografisches Material gestellt werden, genügen.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, ein Bindemittel oder Bindemittelzusatz für Gelatine anzugeben, das die Härtung der fotografischen Schichten mit Soforthärtern ermöglicht und die genannten Nachteile vermeidet.

[0010] Es wurde nun gefunden, daß durch bestimmte Vinylalkoholcopolymere, im folgenden CO-PVA genannt, diese Aufgabe gelöst werden kann.

[0011] Gegenstand der Erfindung ist daher ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial, das in wenigstens einer Schicht wenigstens eine Verbindung der Formel (I) in einer Menge von wenigstens 10 mg/m² enthält:



worin

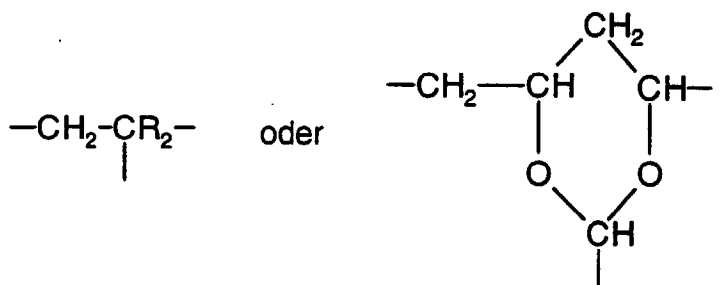
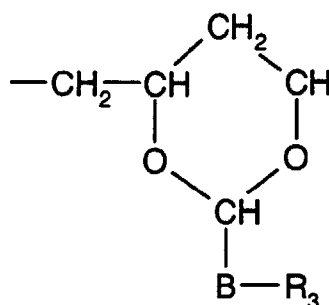
k 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 97 Gew.-%,

l 0 bis 49 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 27 Gew.-%,

m 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% und

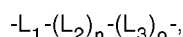
j 0 bis 49 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 27 Gew.-%,

M ein einpolymerisiertes Comonomer

M₁M₂R₁, R₂ Wasserstoff oder Alkyl,R₃ eine saure Gruppe, vorzugsweise -COOH, -SO₃H oder -PO₃H₂ und

B eine chemische Bindung oder ein Brückenglied bedeuten,

und das mit einem Sofort- oder Schnellhärter gehärtet ist.

[0012] B hat vorzugsweise die Bedeutung

worin

L₁, L₃ ein übliches organisches Bindeglied, insbesondere einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Arylen- oder Aralkylenrest mit maximal 18 C-Atomen,L₂ -COO-, -OC-O-, -CO-NH-, -NH-CO-, -SO₂-NH-, -NH-SO₂-, -NH-CO-O- oder -NH-CO-NH- und

n und o 0 oder 1 bedeuten.

[0013] Dabei ist L₁ direkt an M₁ gebunden.**[0014]** Das Molekulargewicht der Verbindung der Formel (I) beträgt insbesondere 10.000 bis 500.000, vorzugsweise 20.000 bis 200.000 (Gewichtsmittel).**[0015]** Alkylreste R₁ und R₂ haben insbesondere 1 bis 4 C-Atome.**[0016]** Die Phenyl-, Arylen- und Aralkylenreste L₁ und L₃ sind vorzugsweise nicht weiter substituiert.**[0017]** Comonomere M weisen vorzugsweise eine saure Gruppe, insbesondere eine Carboxylgruppe auf.

[0018] Beispiele solcher Comonomere sind Ester und Amide von Acrylsäure und deren Derivaten z.B. von Acrylsäure, α-Chloracrylsäure, Methacrylsäure (beispielsweise Acrylamid, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Hexylacrylat, Octylmethacrylat, Laurylmethacrylat und Methylenbisacrylamid), Vinylester (beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylaurat), Acylnitril, Methacrylnitril, aromatische Vinylverbindungen (beispielsweise Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Vinylacetophenon, Styrolsulfonsäure), Itaconsäure, Zitronsäure, Crotonsäure, Vinylidenchlorid, Vinylalkylether (beispielsweise Vinylethylether), Ester

von Maleinsäure, N-Vinyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-, 2-Vinyl- und 4-Vinylpyridin sowie Acrylsäure und Methacrylsäure.

[0019] Bevorzugte Comonomere sind Vinylacetat, Crotonsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Sulfoethylmethacrylat und Vinylsulfonsäure.

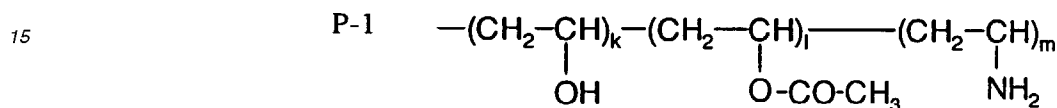
5 **[0020]** Weiterhin bevorzugt ist, daß die Verbindung der Formel I entweder ein einpolymerisiertes Comonomer M mit sauren Gruppen und/oder die Gruppe M 2 enthält.

[0021] In diesem Fall stehen i und j zusammen für 2 bis 30 Mol-%.

[0022] Die CO-PVA können eine statistische Verteilung der Comonomeren aufweisen oder Pfropf- oder Blockcopolymere sein. Insbesondere sind es Copolymere mit Polyacrylsäureblöcken.

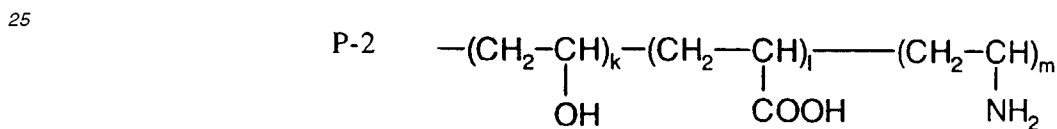
10 **[0023]** Vorzugsweise setzt man in der wenigstens einen Schicht 50 mg bis 5 g/m² an CO-PVA ein.

[0024] Beispiele für erfindungsgemäße Polymere sind:



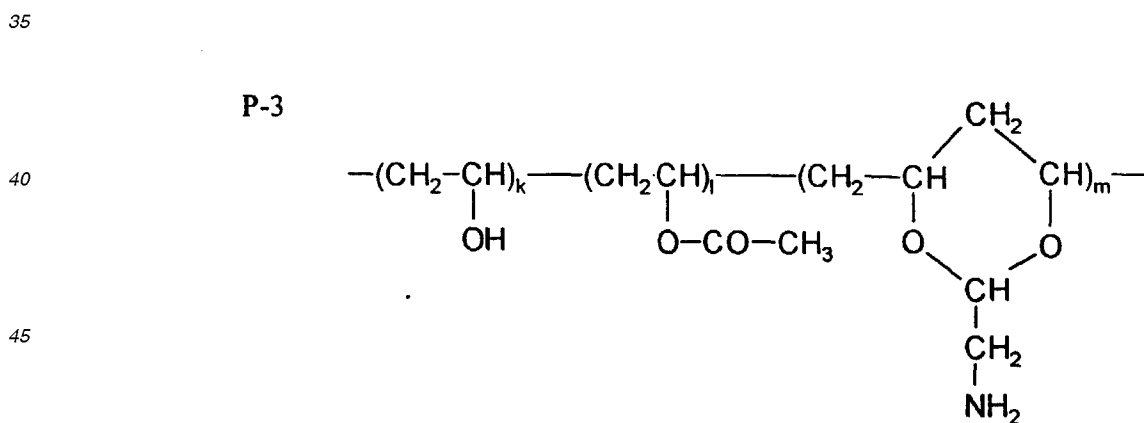
$$k:l:m = 80:15:5$$

$$M_w = 130\,000$$



$$k:l:m = 75:17:8$$

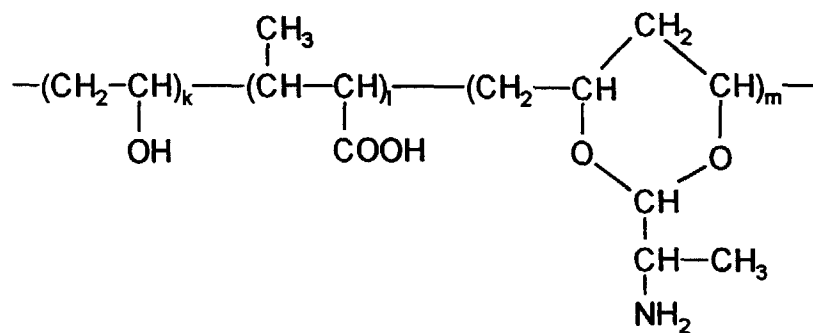
$$M_w = 84\,000$$



$$k:l:m = 93:2:5$$

$$M_w = 48\,000$$

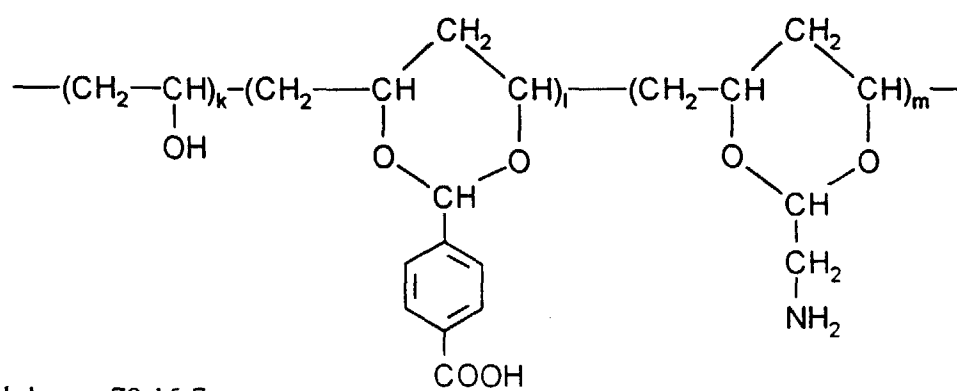
P-4



$$k:l:m = 92:5:3$$

$$M_w = 200\ 000$$

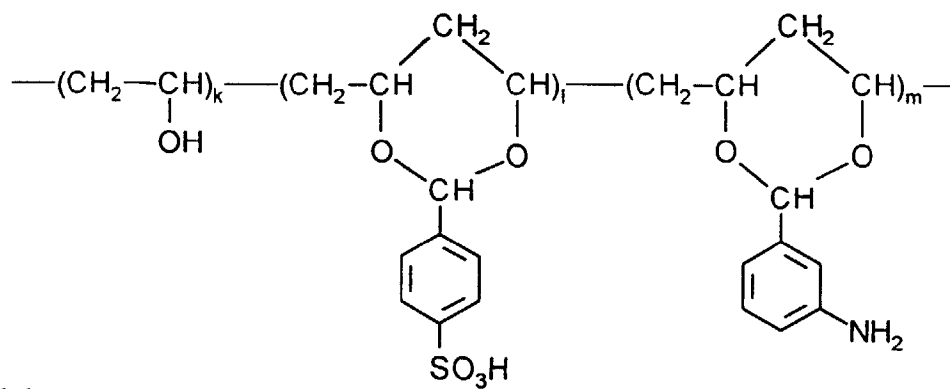
P-5



$$k:l:m = 78:15:7$$

$$M_w = 23\ 000$$

P-6



$$k:l:m = 79:18:3$$

$$M_w = 95\ 000$$

von CO-PVA-Gelatineabmischungen wird im allgemeinen ein Gewichtsverhältnis von CO-PVA : Gelatine von 90:10 bis 5:95, vorzugsweise von 60:40 bis 10:90, eingestellt.

[0026] Die erfindungsgemäßen PVA-Copolymeren können in allen Bindemittel enthaltenden Schichten von fotografischen Materialien eingesetzt werden. Ebenso ist es möglich, das erfindungsgemäße Copolymer nur in einer oder einigen Schichten einzusetzen. Beispielsweise ist es möglich, durch Zusatz der CO-PVA in nur einer Schicht des Schichtverbandes diese Schicht stärker zu vernetzen als die anderen.

[0027] Durch Zusatz von unterschiedlichen Mengen CO-PVA zu verschiedenen gelatinehaltigen Schichten können die Schichten verschieden gehärtet werden. Somit ist die Einstellung eines Härtingsprofils möglich.

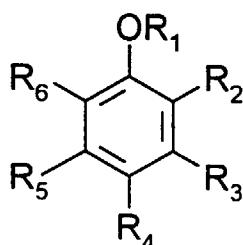
[0028] Die CO-PVA werden vorzugsweise in mindestens zwei Schichten des fotografischen Materials eingesetzt. Um die Lichtstabilität von Farbstoffen zu verbessern, sollte eine CO-PVA-Schicht über und eine CO-PVA-Schicht unter der den zu schützenden Farbstoff enthaltenden Schicht vorgesehen sein. Dabei ist es unerheblich, ob die CO-PVA enthaltenden Schichten Emulsions-, Substrat-, Zwischen- oder Schutzschichten sind.

[0029] Insbesondere gilt dies, wenn das fotografische Material eine Pyrazoloazolverbindung als Purpurkuppler enthält. In diesem Fall wird vorzugsweise eine CO-PVA-haltige Schicht über und eine CO-PVA-haltige Schicht unter der den Pyrazoloazolkuppler enthaltenden Schicht aufgebracht.

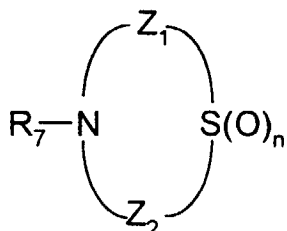
[0030] Die dadurch erzielte Stabilisierung des nach der Verarbeitung erhaltenen Purpurfarbstoffs kann noch durch Zusatz spezieller Farbstoffstabilisatoren zu der den Purpurkuppler enthaltenden Schicht verbessert werden.

[0031] Die nachfolgend aufgeführten Farbstoffstabilisatoren eignen sich auch zur Stabilisierung der anderen Farbstoffe, insbesondere für den Gelbfarbstoff.

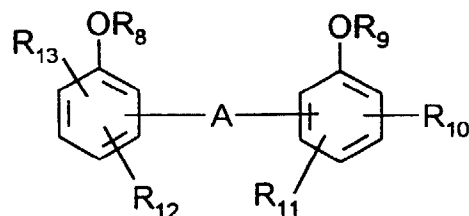
[0032] Geeignete Farbstoffstabilisatoren gehören den folgenden Klassen St-I bis St-IV an:



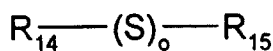
St-I



St-II



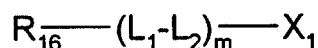
St-III



St-IV

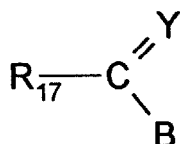
[0033] Dem erfindungsgemäßen Material werden bevorzugt zusätzlich mindestens eine Verbindung der Klassen St-V bis St-VIII zur Verringerung des Farb- und Lagerschleiers zugesetzt.

5



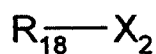
St-V

10



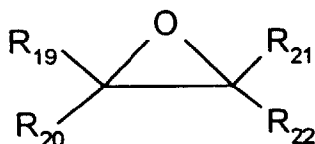
St-VI

15



St-VII

20



St-VIII

25

30 **[0034]** In den Formeln St-I bis St-VIII bedeuten:

R_1 , R_8 und R_9 H, Alkyl, Aryl oder einen unter alkalischen Bedingungen abspaltbaren Rest,

35

R_2 , R_3 , R_4 H, -COOH, SO_3H , -SO₂H, Alkyl, Aryl, Acyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Alkenyl, Sulfamoyl, Acylamino, Alkylthio, Arylthio, Ureido, Cycloalkyl, Carbamoyl, Carbamoyloxy oder Alkoxy-carbonylamino,

R_5 , R_6 OH, OR₁ oder R₂

40

R_3 und R_4 können auch gemeinsam mit den beiden Atomen des Phenylrestes, an den sie gebunden sind, einen ankondensierten 5- oder 6-gliedrigen carbocyclischen Ring bilden,

R_7 gegebenenfalls durch OH, OR₁, R₂, Alkoxy-carbonyl, Dialkylamino oder Alkoxy-carbonyl substituiertes Aryl,

45

R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} OH, OR₁, R₂, Alkoxy-carbonyl, Dialkylamino, Alkoxy-carbonyloxy oder Halogen,

R_{14} Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Alkenyl,

50

R_{15} H, Acyl, Carbamoyl, Alkoxy-carbonyl oder R₁₄,

R_{16} , R_{17} , R_{18} Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Heterocyclyl, wobei Aryl und Heterocyclyl auch benzokondensiert sein können,

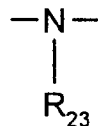
55

R_{19} , R_{20} , R_{21} und R_{22} H, Alkyl, Aryl, Alkoxy-carbonyl, Aryloxy-carbonyl oder Carbamoyl, wobei die Summe der C-Atome von R_{19} , R_{20} , R_{21} und R_{22} wenigstens 8 ist und zwei Reste R_{19} , R_{20} , R_{21} und R_{22} einen 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden können,

EP 0 627 656 B1

Z_1, Z_2 gegebenenfalls durch OH, OR_1 , R_2 , Alkoxy-carbonyl, Dialkylamino oder Alkoxy-carbonyloxy substituiertes C_1 - C_3 -Alkylen, wobei die Summe der C-Atome in den Alkylenketten von Z_1 und Z_2 3 bis 6 beträgt,

5 A gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkylen, -O-, $S(O)_p$ oder



15 B H, Alkyl, Aryl, Heterocyclyl, Acyl, Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl,

L_1 eine einfache Bindung, Alkylen, -O-, -S-, -NH- oder Alkylimino,

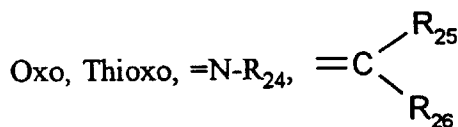
L_2 Carbonyl, Sulfinyl, Sulfonyl, Thiocarbonyl, Hydroxyphosphoryl, Iminomethandiyl, Dialkylsilandiyl,

20 X_1 Aryloxy, Alkyloxy, Heterocycloxy, Alkylthio, Arylthio, Heterocyclylthio, Halogen,

X_2 - SO_2M , -SH, Alkylamino, Azacycloalkyl,

25 M Wasserstoff, Alkalimetall, gegebenenfalls substituiertes Ammonium, Methylenhydrazino, Carbonylhydrazo, Sulfonylhydrazo, Carbonylacylmethyl, Carbonylcarbonyldioxmethyl,

Y



35 R_{24}, R_{25}, R_{26} H, Alkyl, Aryl, Heterocyclyl, Acyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Cyano oder R_{25} und R_{26} zusammen die restlichen Glieder eines Ringes,

n 0, 1 oder 2

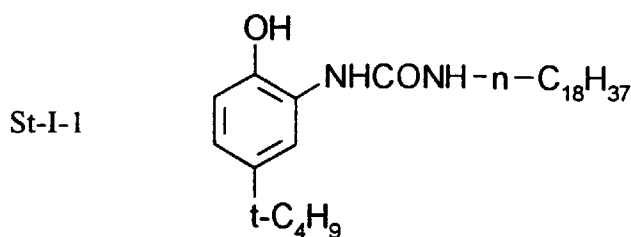
40 m 0, wenn X_1 Halogen ist, und 1, wenn X_1 ungleich Halogen ist,

p 0, 1 oder 2,

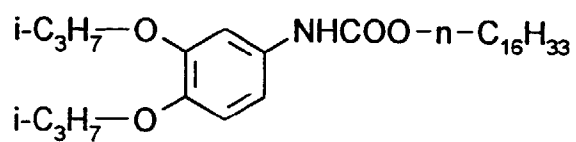
45 R_{23} H, Alkyl, Aryl, Acyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy-carbonyl, Aryloxy-carbonyl, Arylsulfonyl, Carbamoyl oder Alkoxy-carbonyl.

Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- und Heterocyclylreste können weitersubstituiert sein.

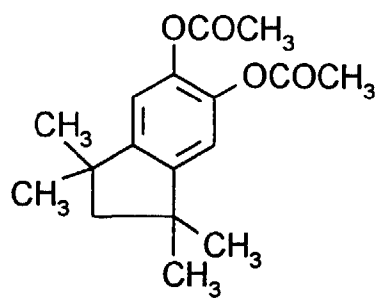
[0035] Die folgenden Verbindungen sind geeignete Beispiele der Gruppen St-I bis St-VIII:



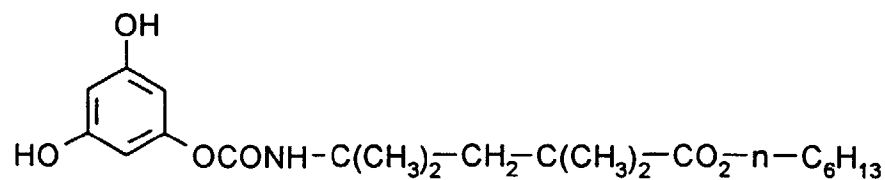
St-I-2



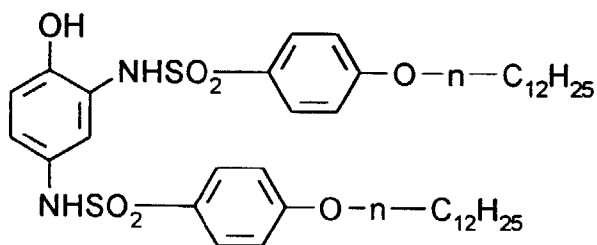
St-I-3



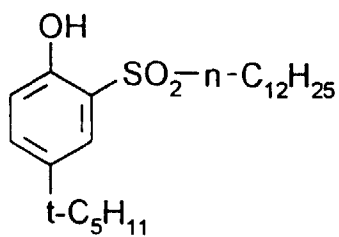
St-I-4



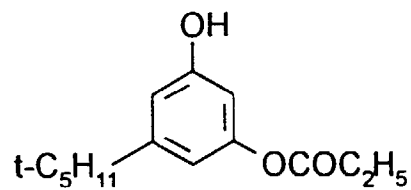
St-I-5



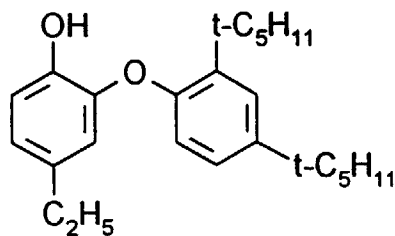
St-I-6



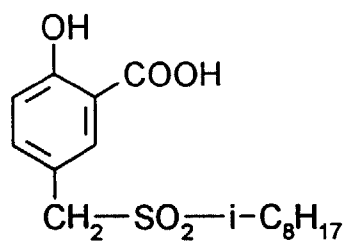
St-I-7



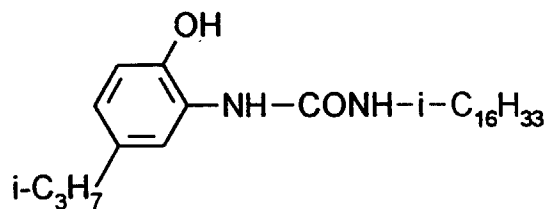
St-I-8



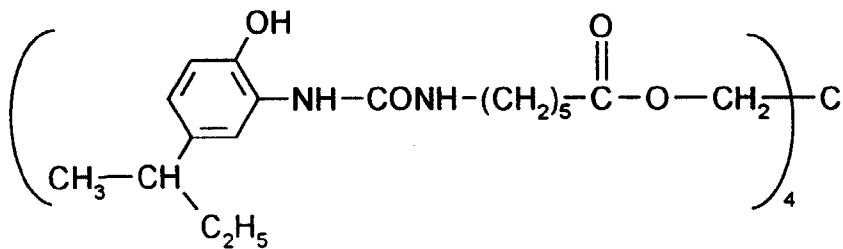
St-I-9



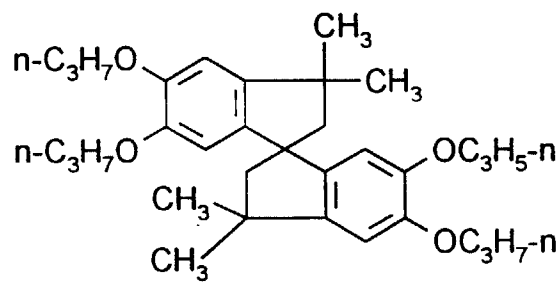
St-I-10



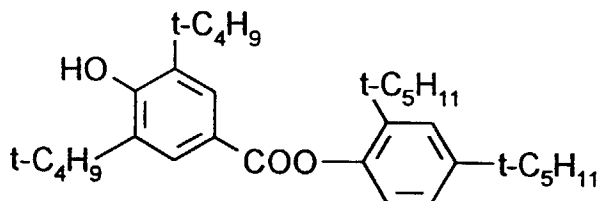
St-I-11



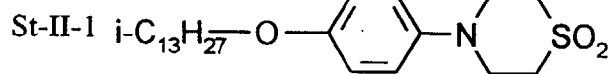
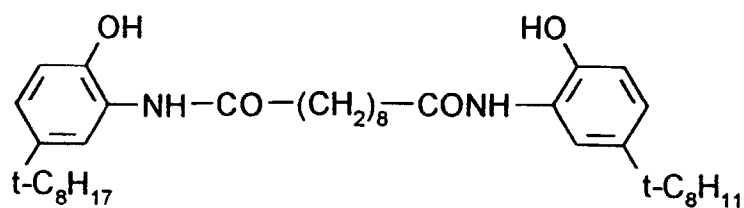
St-I-12



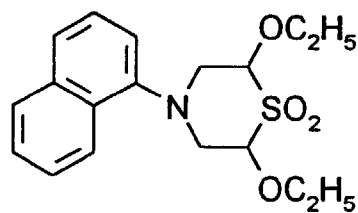
St-I-13



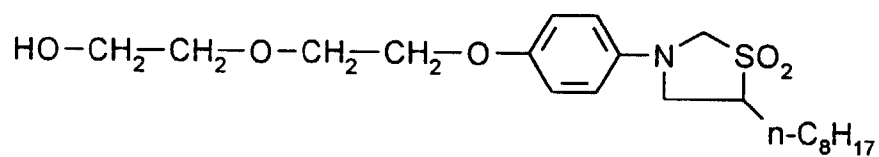
St-I-14

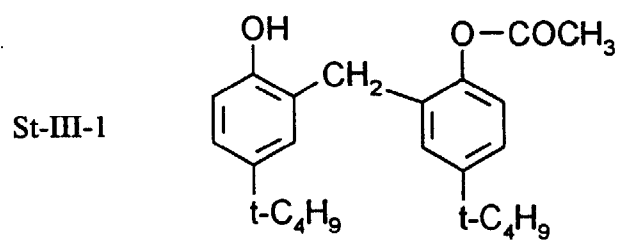
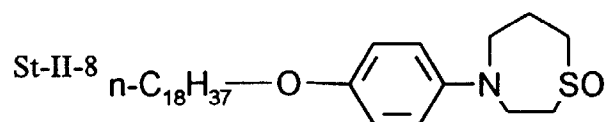
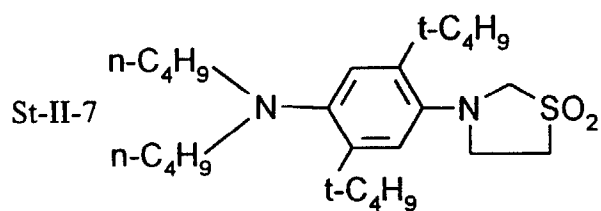
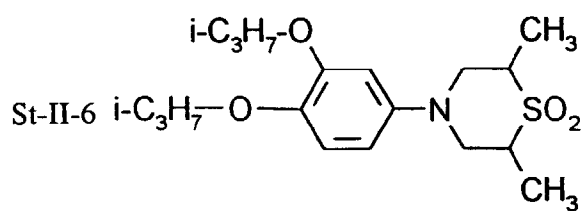
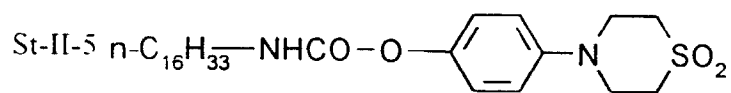
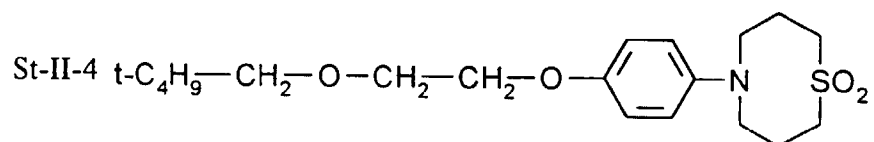


St-II-2

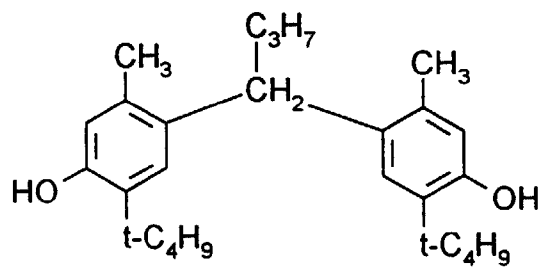


St-II-3

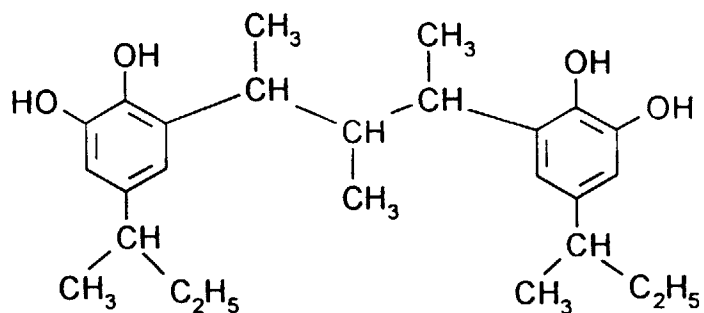




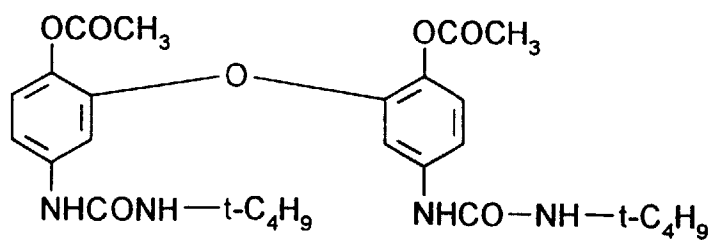
St-III-2



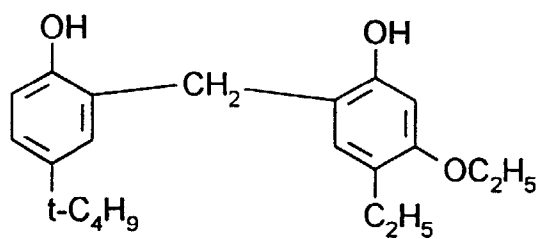
St-III-3



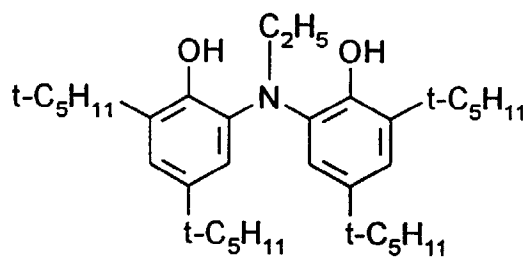
St-III-4



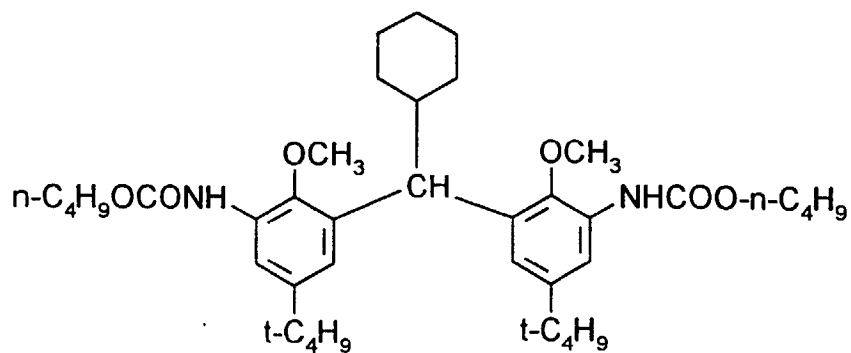
St-III-5



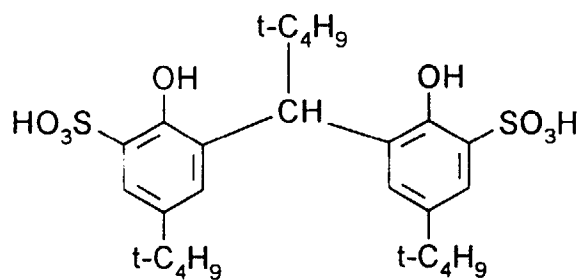
St-III-6



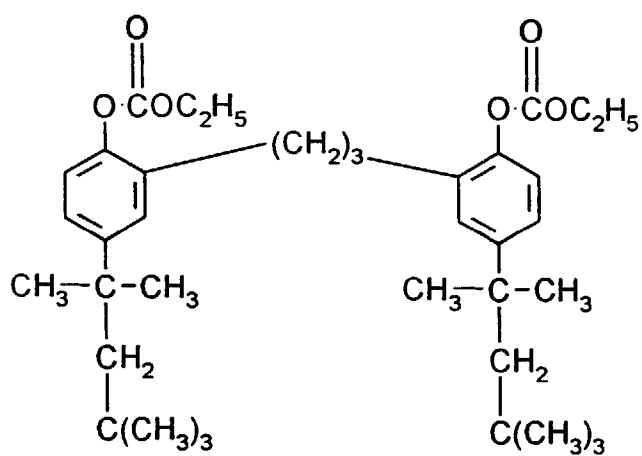
St-III-7



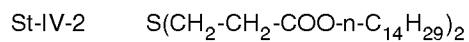
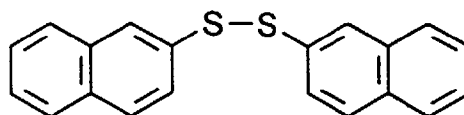
St-III-8



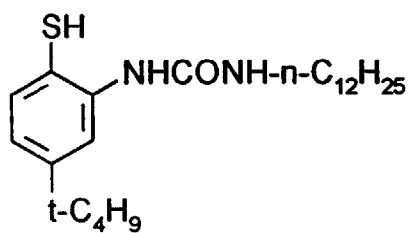
St-III-9



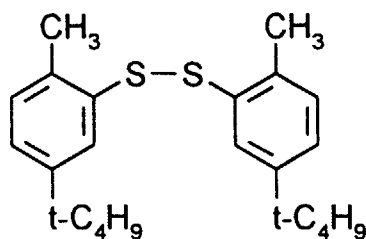
St-IV-1



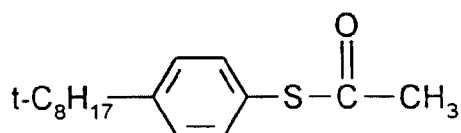
St-IV-3



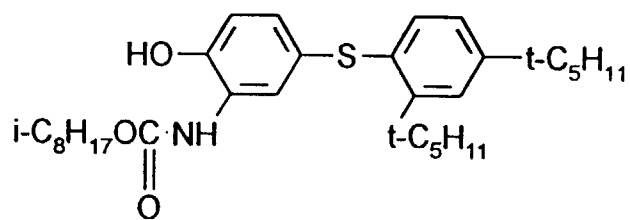
St-IV-4



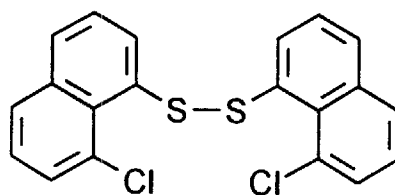
St-IV-5



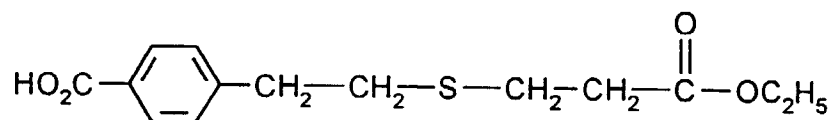
St-IV-6



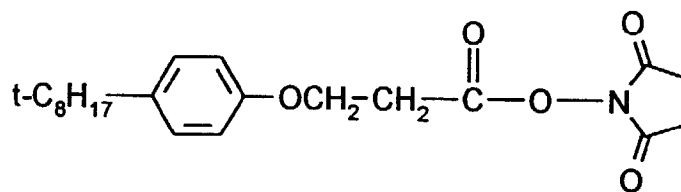
St-IV-7



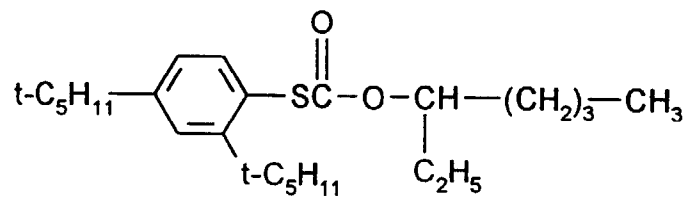
St-IV-8



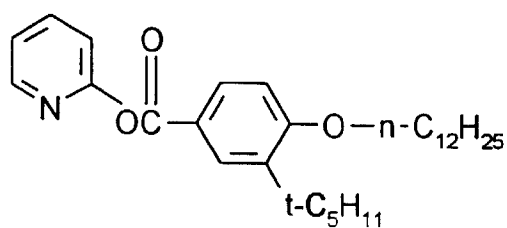
St-V-1



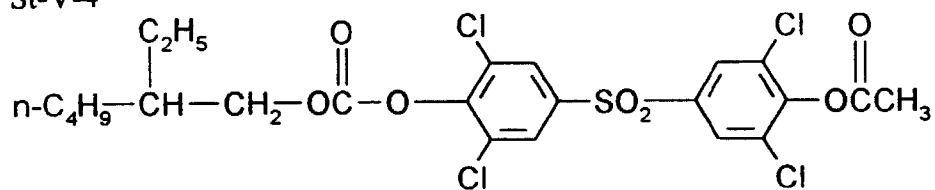
St-V-2



St-V-3



St-V-4



$$\text{C}_2\text{H}_5-\text{OC}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_2-\text{OC}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{n})$$

10

15

CCCC1=C(C)N(C2=CC=CC=C2)C(C1)C(=O)OCCCC

20

25

CCCCCCCCCCCC(=O)Oc1cc(Cl)ccc1NS(=O)(=O)CC

30

35

CCCCc1ccc(cc1N2C(=N)C(CC)C2C(=O)OCC)Cl

40

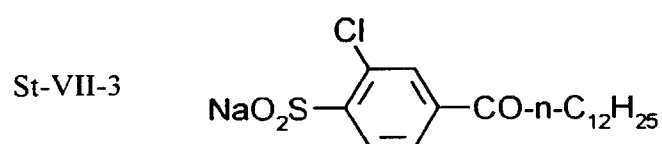
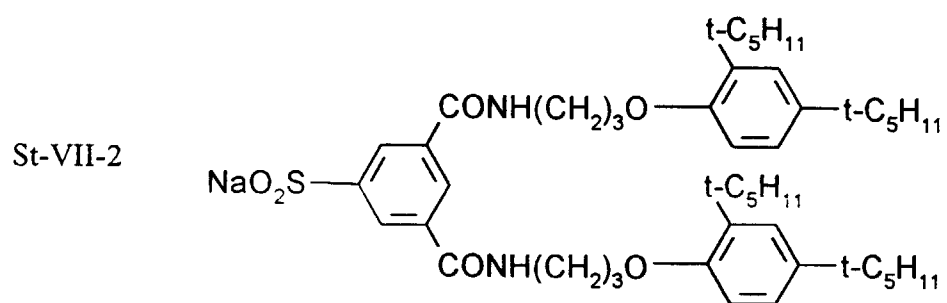
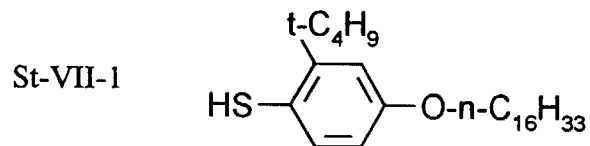
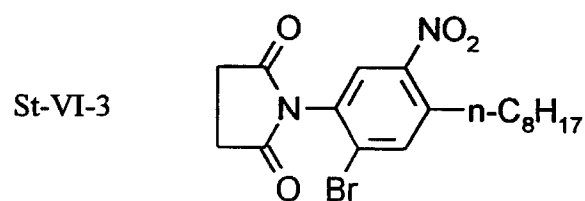
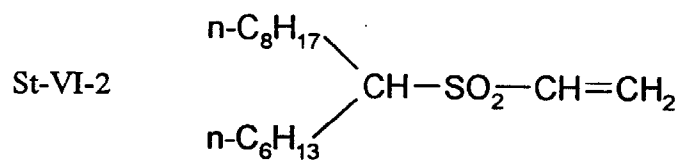
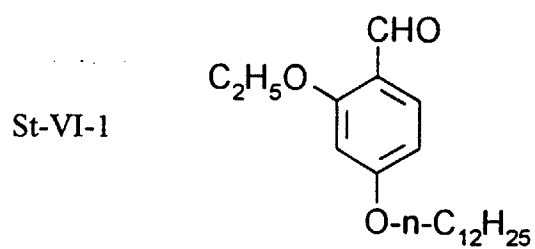
45

CCCC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)CCBr

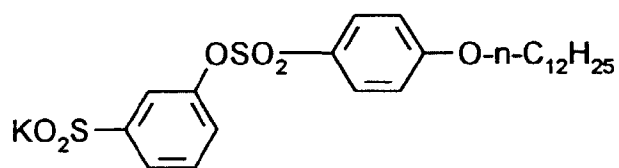
50

55

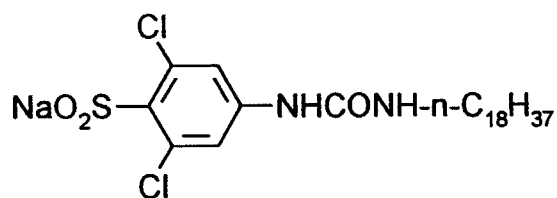
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCNC(=O)Nc1ccc(cc1)N2C=CC(=N2)OC(=O)CCCC



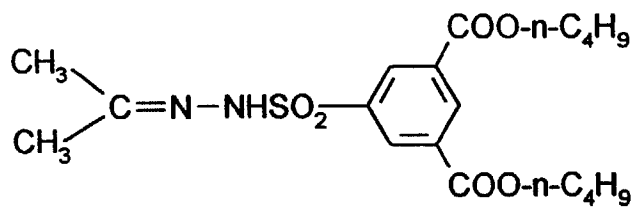
St-VII-4



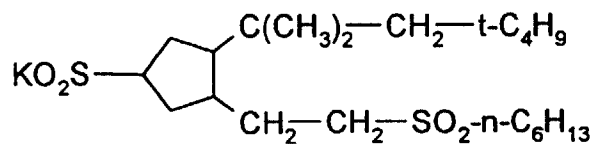
St-VII-5



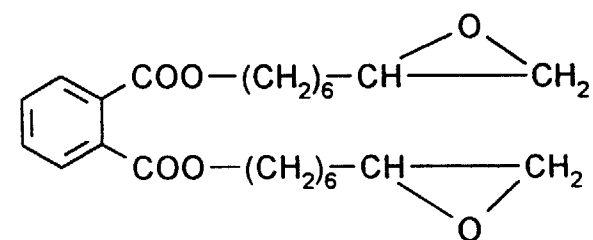
St-VII-6



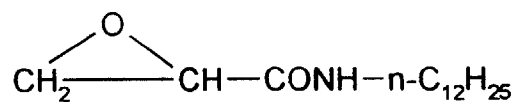
St-VII-7



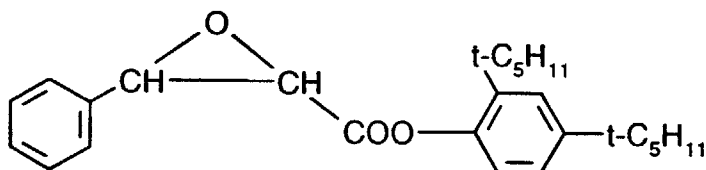
St-VIII-1



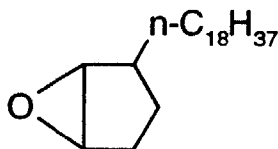
St-VIII-2



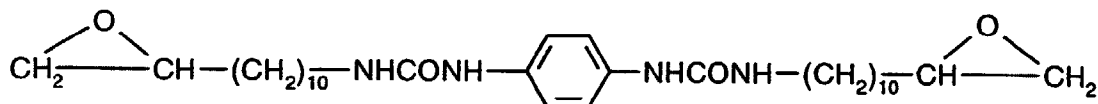
St-VIII-3



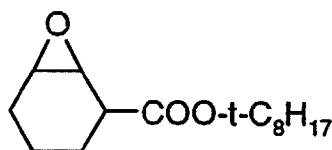
St-VIII-4



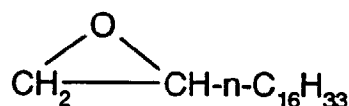
St-VIII-5



St-VIII-



St-VIII-7



[0036] Farbstoffstabilisatoren werden bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 1 g/m² eingesetzt. Diese Menge kann auf eine oder mehrere Schichten verteilt sein.

[0037] Die Synthese der CO-PVA kann nach den aus der Literatur (z.B. US 2 739 059) bekannten Methoden erfolgen. Zur Einführung der Aminogruppe kann beispielsweise ein Polymer mit Vinylalkoholstrukturelementen mit Aminoalkylaldehydacetal umgesetzt werden. Die Vinylalkohol-Vinylamin-Copolymere können nach der in DE-33 26 187 beschriebenen Methode hergestellt werden.

[0038] Im folgenden wird beispielhaft die Synthese eines CO-PVA-Copolymers mit Amino- und Carboxylgruppen beschrieben:

[0039] 12 g Polyvinylalkohol mit einem Molekulargewicht von 70.000 wurden in 230 g Wasser gelöst und mit 15 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Dann wurden gleichzeitig in 20 Minuten 3,5 g 4-Carboxybenzaldehyd in 75 ml Isopropanol und 35 g konzentrierter Salzsäure zugegeben und bei 30°C gerührt. Anschließend wurden 3,3 g Aminoacetaldehyddimethylacetal in 25 ml Isopropanol zugetropft und 3 Stunden auf 70°C erwärmt. Danach wurde mit Sodalösung auf pH 6 eingestellt und die Lösung dialysiert.

[0040] Erfindungsgemäß werden die CO-PVA und CO-PVA-Gelatinemischungen mit Schnell- und Soforthärtern gehärtet.

[0041] Als Schnell- und Soforthärter werden erfindungsgemäß solche Verbindungen verstanden, die im nachfolgend beschriebenen Test einen Schichtschmelzpunkt von wenigstens 95°C bewirken. Soforthärter genügen darüberhinaus der eingangs angegebenen Definition.

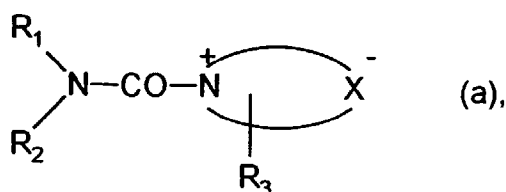
Härtungstest:

[0042] Auf eine Unterlage, z.B. beidseitig mit Polyethylen beschichtetes Papier oder Cellulosetriacetatfolie, wird eine Beschichtungslösung gegossen, die Gelatine und, bezogen auf die Gelatine, 1 Gew.-% der Härtungsmittel enthält. Die Beschichtung wird bei pH 6,2 und 35°C getrocknet und dann in ein Wasserbad getaucht, das kontinuierlich über wenigstens 5 Minuten von 20°C auf 100°C erwärmt wird. Die Temperatur, bei der die Schicht von der Unterlage abläuft, erkennbar an der Schlierenbildung, wird als Schmelzpunkt bezeichnet.

[0043] Bei der Verwendung erfindungsgemäßer Verbindungen ist bei 100°C noch kein Schmelzen zu erkennen. Bei Verwendung der gleichen Menge Formaldehyd als Härtungsmittel tritt Schichtablösung bei 75°C ein.

[0044] Die Härtungsmittel können solche sein, die in das Bindemittel eingebaut werden, beispielsweise Hydroxydichlortriazin oder Divinylsulfonhärter, oder solche, die eine Vernetzung der Bindemittel bewirken, ohne selbst eingebaut zu werden, z.B. carboxylgruppenaktivierende Härter. Vorzugsweise werden letztere eingesetzt.

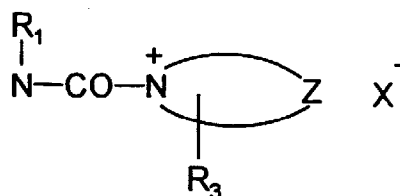
[0045] Geeignete Beispiele für Schnell- und Soforthärter sind Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln:



worin

R_1 Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

R_2 die gleiche Bedeutung wie R_1 hat oder Alkylen, Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel



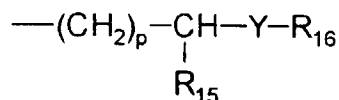
verknüpft ist, oder

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,

R_3

für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, $-NR_4-COR_5$, $-(CH_2)_m-$, NR_8R_9 , $-(CH_2)_n-CONR_{13}R_{14}$ oder



oder ein Brückenglied oder eine direkte Bindung an eine Poly-

merkette steht, wobei

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

Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

5 R₅

Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder NR₆R₇,

R₈

-COR₁₀,

R₁₀

NR₁₁R₁₂,

10

R₁₁

C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R₁₂

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

15

R₁₃

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

R₁₆

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

m

eine Zahl 1 bis 3,

20

n

eine Zahl 0 bis 3,

p

eine Zahl 2 bis 3 und

25

Y

O oder NR₁₇ bedeuten oder

R₁₃ und R₁₄

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

30

Z

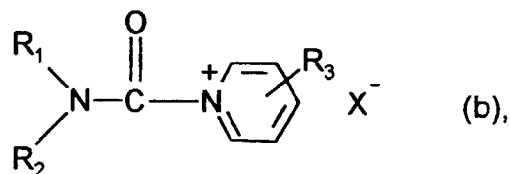
die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und

35

X[⊖]

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

40



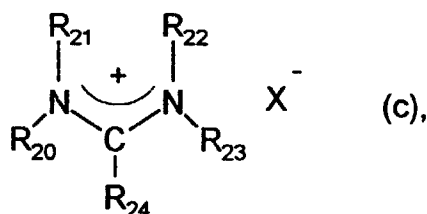
45

worin

50

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

55



worin

R_{20}, R_{21}, R_{22}

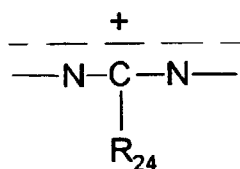
C_1 - C_{20} -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aralkyl, C_5 - C_{20} -Aryl, jeweils unsubstituiert oder durch Halogen, Sulfo, C_1 - C_{20} -Alkoxy, N,N-Di- C_1 - C_4 -alkyl-substituiertes Carbamoyl und im Falle von Aralkyl und Aryl durch C_1 - C_{20} -Alkyl substituiert,

R_{24}

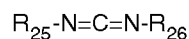
eine durch ein nucleophiles Agens abspaltbare Gruppe bedeuten und

$X^\ominus$

die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzt, wobei 2 oder 4 der Substituierten R_{20} , R_{21} , R_{22} und R_{23} zusammen mit einem Stickstoffatom oder der Gruppe



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



(d),

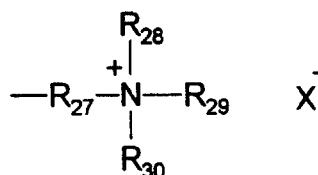
worin

R_{25}

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

R_{26}

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



steht, wobei

R_{27}

C_2 - C_4 -Alkylen und

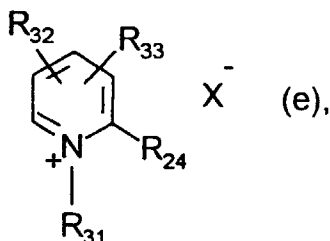
R_{28}, R_{29} und R_{30}

C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten, wobei einer der Reste R_{28} , R_{29} und R_{30} durch eine Carbamoylgruppe

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

$X^{\ominus}$

die für die Formel (a) angegebene Bedeutung besitzt;



worin

$X^{\ominus}$

die für Formel (a) angegebene Bedeutung hat,

R_{24}

die für Formel (c) angegebene Bedeutung besitzt,

R_{31}

C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl oder C_7 - C_{15} -Aralkyl, jeweils unsubstituiert durch Carbamoyl, Sulfamoyl oder Sulfo substituiert,

R_{32} und R_{33}

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

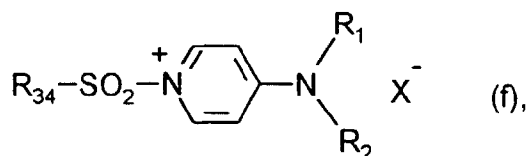
wobei

R_{24} und R_{31}

miteinander verknüpft sein können, wenn

R_{24}

eine Sulfonyloxygruppe ist;



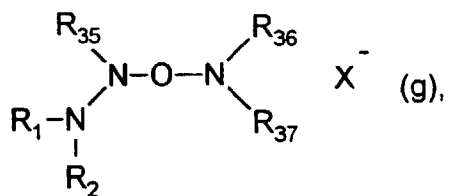
worin

R_1 , R_2 und $X^{\ominus}$

die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen und

R_{34}

C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl oder C_7 - C_{15} -Aralkyl bedeutet;



worin

R_1 , R_2 und $X^\ominus$

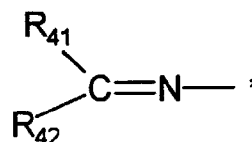
die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen,

R_{35}

Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkenyl, $R_{38}O^-$, $R_{39}R_{40}N^-$, $R_{41}R_{42}C=N^-$ oder $R_{38}S^-$,

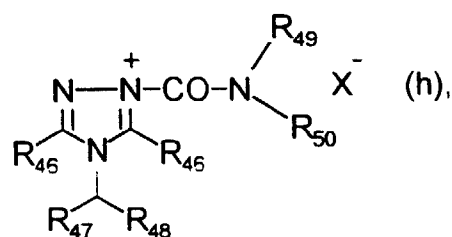
R_{36} und R_{37}

Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkenyl, $R_{43}CO^-$, $R_{44}SO_2^-$ oder $R_{45}N=N^-$ oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom die restlichen Glieder eines heterocyclischen Ringes oder die Gruppierung



R_{38} , R_{39} , R_{40} , R_{41} , R_{42} , R_{43} , R_{44} und R_{45}

Alkyl, Aralkyl, Alkenyl, R_{41} und R_{42} darüber hinaus Wasserstoff, R_{39} und R_{40} bzw. R_{41} und R_{42} darüber hinaus die restlichen Glieder eines 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten carbocyclischen oder heterocyclischen Ringes bedeuten;



worin

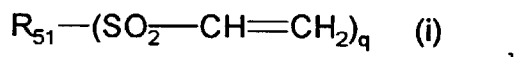
R_{46} Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

R_{47} Acyl, Carbalkoxy, Carbamoyl oder Aryloxycarbonyl;

R_{48} Wasserstoff oder R_{47} ,

R_{49} und R_{50} Alkyl, Aryl, Aralkyl oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom die restlichen Glieder eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C_1 - C_3 -Alkyl oder Halogen substituiert sein kann, und

$X^\ominus$ die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzt;



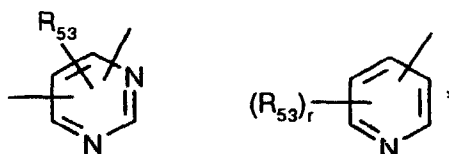
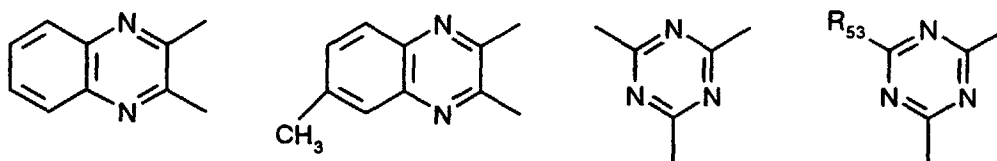
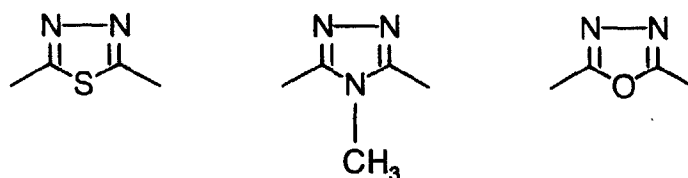
5 worin

10 R_{51} gegebenenfalls eine ein- oder mehrfach durch -O-, -NR₅₂-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-, -SO₂-, -SO₂NH-,
-NHSO₂- oder Phenylen unterbrochene Alkylengruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen gegebenenfalls substituierten heteroaromatischen Ring, der mindestens q Ring-C-Atome und mindestens ein Ring-O-, Ring-S- oder Ring-N-Atom enthält,

R_{52} Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und

15 q eine ganze Zahl ≥ 2 bedeuten.

20 **[0046]** Der durch R₅₁ dargestellte heteroaromatische Ring ist beispielsweise ein Triazol-, Thiadiazol-, Oxadiazol-, Pyridin-, Pyrrol-, Chinoxalin-, Thiophen-, Furan-, Pyrimidin- oder Triazinring. Er kann außer den mindestens zwei Vinylsulfonylgruppen gegebenenfalls weitere Substituenten sowie gegebenenfalls ankondensierte Benzolringe enthalten, die ihrerseits ebenfalls substituiert sein können. Beispiele von heteroaromatischen Ringen (R₅₁) sind im folgenden aufgeführt:



45 worin

50 r eine Zahl 0 bis 3 und

R_{53} C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl bedeutet.

55 **[0047]** Weitere Beispiele für R₅₁ sind -CH₂-, -CH₂-O-CH₂-, -CH₂-CONH-CH₂-, -CH₂-NHCONH-CH₂-.

[0048] Als Soforthärtungsmittel eignen sich schließlich die in den japanischen Offenlegungsschriften 38 540/75, 93 470/77, 43 353/81 und 113 929/83 sowie in der US-PS 3 321 313 beschriebenen Verbindungen.

[0049] Alkyl, sofern nicht anders definiert, ist insbesondere gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxy, Sulfo, C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl.

[0050] Aryl, sofern nicht anders definiert, ist insbesondere gegebenenfalls durch Halogen. Sulfo, C₁-C₂₀-Alkoxy oder C₁-C₂₀-Alkyl substituiertes C₆-C₁₄-Aryl, Aralkyl, sofern nicht anders definiert, ist insbesondere durch Halogen. C₁-C₂₀-Alkoxy, Sulfo oder C₁-C₂₀-Alkyl substituiertes C₇-C₂₀-Aralkyl, Alkoxy, sofern nicht anders definiert, ist insbesondere C₁-C₂₀-Alkoxy.

[0051] X[⊖] ist vorzugsweise ein Halogenidion wie Cl[⊖], Br[⊖] oder BF₄[⊖], NO₃[⊖], (SO₄^{2⊖})_{1/2}, ClO₄[⊖], CH₃OSO₃[⊖], PF₆[⊖], CF₃SO₃[⊖].

[0052] Alkenyl ist insbesondere C₂-C₂₀-Alkenyl, Alkylen ist insbesondere C₂-C₂₀-Alkylen; Arylen, insbesondere Phenylene, Aralkylen, insbesondere Benzylene und Alkaralkylen, insbesondere Xylylen.

[0053] Geeignete N-haltige Ringsysteme, die für Z stehen können, sind auf Seiten 8 und 9 dargestellt. Bevorzugt ist der Pyridinring.

[0054] R₃₆ und R₃₇ bilden zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, insbesondere einen durch 2 in o- und o'-Stellung gebundene Oxogruppen substituierten Pyrrolidin- oder Piperidinring, der benzo-, cyclohexeno- oder [2.2.1]-bicyclohexenokondensiert sein kann.

[0055] Acyl ist insbesondere C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl oder Benzoyl; Carbalkoxy ist insbesondere C₁-C₁₀-Alkoxycarbonyl; Carbamoyl ist insbesondere Mono- oder Di-C₁-C₄-Alkylaminocarbonyl; Carboxy ist insbesondere Phenoxycarbonyl.

[0056] Durch nucleophile Agentien abspaltbare Gruppen R₂₄ sind beispielsweise Halogenatome, C₁-C₁₅-Alkylsulfonyloxygruppen, C₇-C₁₅-Aralkylsulfonyloxygruppen, C₆-C₁₅-Arylsulfonyloxygruppen und 1-Pyridinylreste.

[0057] Geeignete Beispiele sind in DE 38 36 945 offenbart.

[0058] An Härter werden insbesondere 50 bis 500 g/m², vorzugsweise 200 bis 400 mg/m², eingesetzt. Bevorzugte Härter sind die Carbamoylpyridiniumsalze (1. Formel der Zusammenstellung) und die Härter der Formeln CH₂=CH-SO₂-CH₂-SO₂-CH=CH₂ und CH₂=CH-SO₂-CH₂-O-CH₂-SO₂-CH=CH₂.

[0059] Die Gießlösung für die Härtungsschicht hat insbesondere eine Viskosität von 1 bis 30 mPa.s, die Härtungsschicht insbesondere eine Naßschichtdicke von 3 bis 30 µm.

[0060] Außer den erfindungsgemäß eingesetzten Polymeren können noch weitere Polymere den Bindemittel enthaltenden Schichten zugesetzt werden. Beispiele sind Polyacrylamide, Gelatinederivate, Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure oder deren Salze, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol oder Carboxylgruppen enthaltende Polyvinylalkoholderivate, Polyvinylimidazol, Polyethylacrylat, Polybutylacrylat, Polyurethanlatices, Polyesterdispersionen.

[0061] Das fotografische Silberhalogenidmaterial kann ein Schwarz-Weiß-Material, z.B. ein Röntgen- oder ein graphisches Material, einschließlich eines Diffusions-Transferumkehrmaterials (DTR) sein. Vorzugsweise ist es ein farbfotografisches Material.

[0062] In Schwarz-Weiß-Material ist die Beschleunigung der Härtung mit Divinylsulfon-Härtern bei Schichten, die Gelatine und Co-PVA enthalten, besonders wichtig, wenn die Schichten bei niedrigen pH-Werten aufgebracht werden, wie dies üblicherweise der Fall bei Materialien ist, die Entwicklungsmittel enthalten, z.B. DTR-Materialien und Materialien, die durch alkalische Entwicklungsaktivierungslösungen verarbeitet werden. Auf diese Weise wird in relativ kurzer Zeit eine vollständige Härtung erreicht, während andere Härter zum Härten mehrere Wochen benötigen. Bei einer langsamen und unvollständigen Härtung im Fall von DTR-Materialien, die eine Schicht von Entwicklungskeimen enthalten, würden die Keime aus ihrer Schicht in die darunter liegende unvollständig gehärtete Schicht sinken.

[0063] Beispiele für farbfotografische Materialien sind Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, Farbpositivfilme, farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier, farbempfindliche Materialien für das Farbdiffusionstransfer-Verfahren oder das Silberfarb-Bleichverfahren.

[0064] 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 Anstrich einer Substratschicht.

[0065] Die farbfotografischen Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

[0066] Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörnchen und Farbkuppler.

[0067] Als Bindemittel wird neben den Verbindungen der Formel I 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 Algi-

nate. 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.

[0068] 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.

[0069] 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.

[0070] 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 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.

[0071] 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 μ m und 2,0 μ m, die Korngrößenverteilung kann sowohl homodispers als auch heterodispers sein. Homodisperse Korngrößenverteilung bedeutet, daß 95 % der Körner nicht mehr als ± 30 % von der mittleren Korngröße abweichen. Die Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenzotriazol oder Silberbehenat.

[0072] Es können zwei oder mehrere Arten von Silberhalogenidemulsionen, die getrennt hergestellt werden, als Mischung verwendet werden.

[0073] 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.

[0074] 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" Zufuhr-geschwindigkeit, 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 durchgeführt wird. Neben der bevorzugten Fällung bei Halogenidüberschuß ist aber auch die sogenannte inverse Fällung bei Silberionenüberschuß möglich. Außer durch Fällung können die Silberhalogenidkristalle auch durch physikalische Reifung (Ostwaldreifung), in Gegenwart von überschüssigem Halogenid und/oder Silberhalogenidkomplexierungsmittel wachsen. Das Wachstum der Emulsionskörner kann sogar überwiegend durch Ostwaldreifung erfolgen, wobei vorzugsweise eine feinkörnige, sogenannte Lippmann-Emulsion, mit einer schwerer löslichen Emulsion gemischt und auf letzterer umgelöst wird.

[0075] 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.

[0076] 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.

[0077] 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.

[0078] 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.

[0079] 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.

[0080] 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.

[0081] 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.

[0082] 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.

[0083] Es können auch Mischungen aus zwei oder mehreren der genannten Verbindungen eingesetzt werden.

[0084] 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.

[0085] Die fotografischen Emulsionen können unter Verwendung von Methinfarbstoffen oder anderen Farbstoffen spektral sensibilisiert werden. Besonders geeignete Farbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe und komplexe Merocyaninfarbstoffe.

[0086] Eine Übersicht über die als Spektralsensibilisatoren geeigneten Polymethinfarbstoffe, deren geeignete Kombinationen und supersensibilisierend wirkenden Kombinationen enthält Research Disclosure 17643 (Dez. 1978), Kapitel IV.

[0087] 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-naphthothiazol- bzw. -selenocarbocyanine und 9-Ethyl-naphthothiazol- 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 Apomeroacyanine mit einer Rhodaningruppe.

[0088] Auf Sensibilisatoren kann verzichtet werden, wenn für einen bestimmten Spektralbereich die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreichend ist, beispielsweise die Blauempfindlichkeit von Silberbromiden.

[0089] 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 Blaugrünekuppler, den grünempfindlichen Schichten Purpurkuppler und den blauempfindlichen Schichten Gelbkuppler zugeordnet.

[0090] Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp.

[0091] Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder der Pyrazoloazole.

[0092] 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.

[0093] 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 Farentwickleroxida-tionsprodukten 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 Farentwickleroxida-tionsprodukten 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.

[0094] 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 Farentwickler 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.

[0095] 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.

[0096] 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.

[0097] 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.

[0098] 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.

[0099] Als Beispiel für den Einsatz von BAR-Kuppler (Bleach Accelerator Releasing Coupler) wird auf EP-A-193 389 verwiesen.

[0100] 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.

[0101] 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).

[0102] Der abspaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, so daß bei der Reaktion mit Farbentwickleroxidaionsprodukten Kupplungsprodukte erhalten werden, die diffusionsfähig sind oder zumindest eine schwache bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen (US-A4 420 556).

[0103] 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.

[0104] 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.

[0105] 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.

[0106] 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.

[0107] 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.

[0108] Anstelle der hochsiedenden Lösungsmitteln können Oligomere oder Polymere, sogenannte polymere Ölbildner Verwendung finden.

[0109] 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.

[0110] Die diffusionsfeste Einlagerung anionischer wasserlöslicher Verbindungen (z.B. von Farbstoffen) kann auch mit Hilfe von kationischen Polymeren, sogenannten Beizenpolymeren erfolgen.

[0111] Geeignete Ölbildner sind z.B. Phthalsäurealkylester, Phosphorsäureester, Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoesäureester, Amide, Fettsäureester, Trimesinsäureester, Alkohole, Phenole, Anilinderivate und Kohlenwasserstoffe.

[0112] Beispiele für geeignete Ölbildner sind Dibutylphthalat, Dicyclohexylphthalat, Di-2-ethylhexylphthalat, Decylphthalat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, 2-Ethylhexyl diphenylphosphat, Tricyclohexylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Tridecylphosphat, Tributoxyethylphosphat, Trichlorpropylphosphat, Di-2-ethylhexylphenylphosphat, 2-Ethylhexylbenzoat, Dodecylbenzoat, 2-Ethylhexyl-p-hydroxybenzoat, Diethyldodecanamid, N-Tetradecylpyrrolidon, Isostearylalkohol, 2,4-Di-t-amylphenol, Dioctylacetat, Glycerintributyrat, Isostearylactat, Trioctylcitrat, N,N-Dibutyl-2-butoxy-5-t-octylanilin, Paraffin, Dodecylbenzol und Diisopropyl-naphthalin.

[0113] Jede der unterschiedlich sensibilisierten, lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1121470). Dabei sind rot-empfindliche 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.

[0114] 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.

[0115] Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxida-
5 tionenprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

[0116] 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
10 072, 0 124 877, 0 125 522 beschrieben.

[0117] 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
15 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).

[0118] Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandshalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{Min}-Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farb-
20 stoff-, Kuppler- und Weißstabilisierung sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

[0119] 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 absor-
25 bieren 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).

[0120] Es können auch ultraviolettabsorbierende Kuppler (wie Blaugrünekuppler des α -Naphtholtyps) und ultraviolettabsorbierende Polymere verwendet werden. Diese Ultraviolettabsorbentien können durch Beizen in einer speziellen Schicht fixiert sein.

[0121] Für sichtbares Licht geeignete Filterfarbstoffe umfassen Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Styrylfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe und Azofarbstoffe. Von diesen Farbstoffen werden Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe und Merocyaninfarbstoffe besonders vorteilhaft verwendet.

[0122] 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.

[0123] 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
40 Mattierungsmittel oder als Abstandshalter (DE-A-33 31 542, DE-A-34 24 893, Research Disclosure 17 643, (Dez. 1978), Kapitel XVI).

[0124] Der mittlere Teilchendurchmesser der Abstandshalter liegt insbesondere im Bereich von 0,2 bis 10 μ m. Die Abstandshalter sind wasserunlöslich und können alkalilöslich oder alkalilöslich sein, wobei die alkalilöslichen im allgemeinen im alkalischen Entwicklungsbad aus dem fotografischen Material entfernt werden. Beispiele für geeignete
45 Polymere sind Polymethylmethacrylat, Copolymere aus Acrylsäure und Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat.

[0125] 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.

[0126] Verbindungen, die sowohl eine sterisch gehinderte Amin-Panialstruktur als auch eine sterisch gehinderte Phenol-Partialstruktur in einem Molekül aufweisen (US-A-4 268 593), sind besonders wirksam zur Verhinderung der Beeinträchtigung von gelben Farbbildern als Folge der Entwicklung von Wärme, Feuchtigkeit und Licht. Um die Beeinträchtigung von purpurroten Farbbildern, insbesondere ihre Beeinträchtigung als Folge der Einwirkung von Licht, zu verhindern, sind Spiroindane (JP-A-159 644/81) und Chromane, die durch Hydrochinondiether oder -monoether substituiert sind (JP-A-89 835/80) besonders wirksam.

[0127] Farbfotografische Negativmaterialien werden üblicherweise durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Wäs-

sern oder durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Stabilisieren ohne nachfolgende Wässerung verarbeitet, wobei Bleichen und Fixieren zu einem Verarbeitungsschritt zusammengefaßt sein können. Als Farbentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethin- bzw. Indophenolfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farbentwicklerverbindungen 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-(4-Ethyl-N-hydroxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-Ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare Farbentwickler 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.

[0128] Nach der Farbentwicklung kann ein saures Stopppbad oder eine Wässerung folgen.

[0129] Üblicherweise wird das Material unmittelbar nach der Farbentwicklung gebleicht und fixiert. Als Bleichmittel können z.B. Fe(III)-Salze und Fe(III)-Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Eisen-(III)-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B. von Ethylendiamintetraessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignete als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate und Peroxide, z.B. Wasserstoffperoxid.

[0130] Auf das Bleichfixierbad oder Fixierbad folgt meist eine Wässerung, die als Gegenstromwässerung ausgeführt ist oder aus mehreren Tanks mit eigener Wasserzufuhr besteht.

[0131] Günstige Ergebnisse können bei Verwendung eines darauf folgenden Schlußbades, das keinen oder nur wenig Formaldehyd enthält, erhalten werden.

[0132] 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.

[0133] Bei Farbumkehrmaterialien erfolgt zunächst eine Entwicklung mit einem Schwarz-Weiß-Entwickler, dessen Oxidationsprodukt nicht zur Reaktion mit den Farbkupplern befähigt ist. Es schließt sich eine diffuse Zweitbelichtung und dann Entwicklung mit einem Farbentwickler, Bleichen und Fixieren an.

Beispiel 1

[0134] 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.

Schichtaufbau 1.1 (Vergleich)

[0135]

1. Schicht (Substratschicht)

0,2 g Gelatine

2. Schicht (blauempfindliche Schicht)

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

1,38 g Gelatine

0,60 g Gelbkuppler Y-1

0,48 g Trikresylphosphat (TKP)

3. Schicht (Zwischenschicht)

1,18 g Gelatine

0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,08 g Dibutylphthalat (DBP)

4. Schicht (grünempfindliche Schicht)

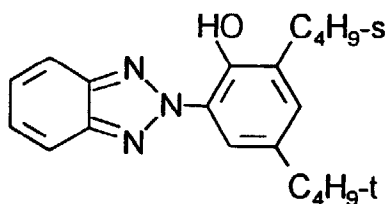
grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurch-

messer 0,37 μm) aus 0,40 g AgNO_3 mit

1,02 g Gelatine
0,37 g Purpurkuppler M-1
0,40 g DBP

5. Schicht (Zwischenschicht)

1,20 g Gelatine
0,66 g UV-Absorber der Formel



0,052 g 2,5-Dioctylhydrochinon
0,36 g TKP

6. Schicht (roteempfindliche Schicht)

rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,35 μm) aus 0,28 g AgNO_3 mit

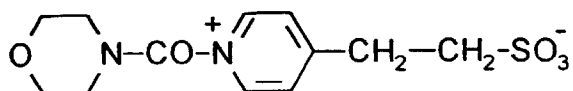
0,84 g Gelatine
0,39 g Blaugrünkuppler C-1
0,39 g TKP

7. Schicht (UV-Schutzschicht)

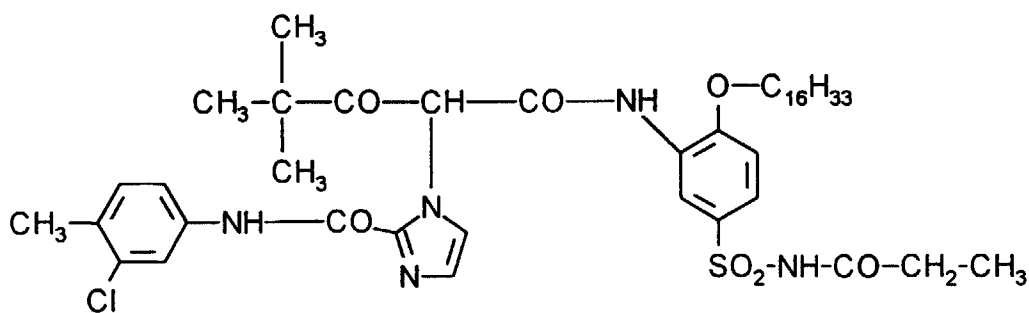
0,65 g Gelatine
0,21 g UV-Absorber wie in 5. Schicht
0,11 g TKP

8. Schicht (Schutzschicht)

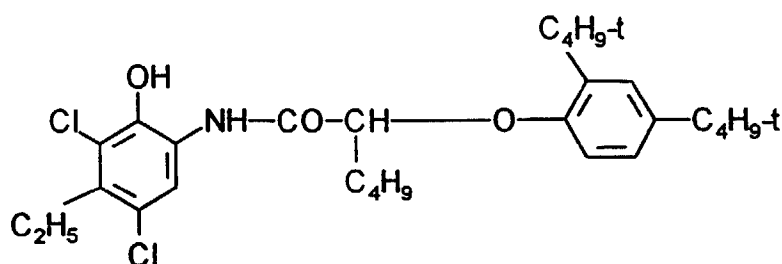
0,65 g Gelatine
0,39 g Härtungsmittel der Formel



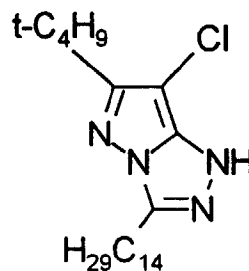
Y-1



C-1



M-1

Schichtaufbau 1.2 (Vergleich)**[0136]** Wie Schichtaufbau 1.1 aber mit geänderten Gelatinemengen und zusätzlichem Polymer:

1. Schicht

0,18 g Gelatine
0,02 g Polyvinylalkohol

2. Schicht

1,24 g Gelatine
0,14 g Polyvinylalkohol

3. Schicht

1,06 g Gelatine
0,12 g Polyvinylalkohol

4. Schicht

0,92 g Gelatine
0,1 g Polyvinylalkohol

5. Schicht

1,08 g Gelatine
0,12 g Polyvinylalkohol

6. Schicht

0,76 g Gelatine
0,08 g Polyvinylalkohol

7. Schicht

0,56 g Gelatine
0,09 g Polyvinylalkohol

8. Schicht

0,56 g Gelatine
0,09 g Polyvinylalkohol

Schichtaufbau 1.3 (Vergleich)

[0137] Wie Schichtaufbau 1.2 aber mit folgenden Änderungen:

Anstelle des Polyvinylalkohols wird in allen Schichten die gleiche Menge Blockcopolymer aus Polyvinylalkohol/Polyacrylsäure gemäß US 4 912 023 (Vergleichspolymer A1) eingesetzt.

Schichtaufbau 1.4 (erfindungsgemäß)

[0138] Wie Schichtaufbau 1.2 aber mit folgenden Änderungen:

Anstelle des Polyvinylalkohols wird in allen Schichten die gleiche Menge Polymer P-3 eingesetzt.

Schichtaufbau 1.5 (erfindungsgemäß)

[0139] Wie Schichtaufbau 1.2 aber mit folgenden Änderungen:

Anstelle des Polyvinylalkohols wird in allen Schichten die gleiche Menge Polymer P-8 eingesetzt.

Schichtaufbau 1.6 (erfindungsgemäß)

[0140] Wie Schichtaufbau 1.1 aber mit geänderten Gelatinemengen und zusätzlichem Polymer:

1. Schicht

0,16 g Gelatine
0,04 g Polymer P-4

2. Schicht

1,10 g Gelatine
0,28 g Polymer P-4

3. Schicht

0,94 g Gelatine

0,24 g Polymer P-4

4. Schicht

5 0,82 g Gelatine
0,20 g Polymer P-4

5. Schicht

10 0,96 g Gelatine
0,24 g Polymer P-4

6. Schicht

15 0,67 g Gelatine
0,17 Polymer P-4

7. Schicht

20 0,52 g Gelatine
0,13 g Polymer P-4

8. Schicht

25 0,52 g Gelatine
0,13 g Polymer P-4

Schichtaufbau 1.7 (erfindungsgemäß)

30 **[0141]** Wie Schichtaufbau 1.6 aber mit folgenden Änderungen:

Anstelle von Polymer P-4 wird in allen Schichten in gleicher Menge Polymer P-5 eingesetzt.

[0142] Die Schichtaufbauten wurden anschließend hinter einem graduierten Grauteil belichtet. Danach wurden die Materialien mit den nachfolgend aufgeführten Verarbeitungsbädern in der üblichen Weise verarbeitet.

35 a) Farbentwickler - 45 s - 35°C

40	Triethanolamin	9,0 g/l
	NH-Diethylhydroxylamin	4,0 g/l
	Diethylenglykol	0,05 g/l
	3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methansulfonamidoethyl-anilin-sulfat	5,0 g/l
	Kaliumsulfid	0,2 g/l
	Triethylenglykol	0,05 g/l
	Kaliumcarbonat	22 g/l
	Kaliumhydroxid	0,4 g/l
	Ethylendiamintetraessigsäure-di-Na-Salz	2,2 g/l
	Kaliumchlorid	2,5 g/l
45	1,2-Dihydroxybenzol-3,4,6-trisulfonsäure-trinatriumsalz	0,3 g/l
50	auffüllen mit Wasser auf 1000 ml; pH 10,0	

b) Bleichfixierbad - 45 s - 35°C

55	Ammoniumthiosulfat	75 g/l
	Natriumhydrogensulfid	13,5 g/l
	Ammoniumacetat	2,0 g/l
	Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	57 g/l

EP 0 627 656 B1

(fortgesetzt)

Ammoniak 25 gew.-%ig	9,5 g/l
Essigsäure	9,0 g/l
auffüllen mit Wasser auf 1000 ml; pH 5,5	

c) Wässern - 2 min - 35°C

d) Trocknen

[0143] Von Proben des verarbeiteten Materials wurde die Naßkratzfestigkeit nach folgender Methode bestimmt.

[0144] Die fotografischen Aufzeichnungsmaterialien befinden sich mit der Schichtseite nach oben auf einer horizontalen Probenhalterung in einem mit Wasser von 10° DH und 38°C gefüllten Wanne. Die zu messende Probe ist völlig mit Wasser bedeckt. Nach 5-minütiger Quelldauer wird eine fest arretierte Stahlkugel (Ø 3,2 mm) mit einer Geschwindigkeit von $v = 30 \text{ mm/sec}$ über die Oberfläche des Prüflings geführt. Die Kraft (in N), mit der die obengenannte Stahlkugel auf die äußerste Schutzschicht der Probe drückt, wird so eingestellt, daß sie auf einer Meßstrecke von 20 cm Länge kontinuierlich von 0 bis 10 N ansteigt. Als Maß für die Naßkratzfestigkeit des fotografischen Aufzeichnungsmaterials (in N) wird diejenige Kraft angegeben, bei der nach Probentrocknung die erste Schichtverletzung auf der Meßstrecke mittels des menschlichen Auges erkennbar ist.

[0145] Außerdem wurden die Schichtaufbauten bei schräg einfallendem Licht betrachtet und die Schichten hinsichtlich ihres Glanzes visuell beurteilt (Tabelle 1).

[0146] Weiterhin wird der Quellfaktor der Proben als Maß für die Vernetzung der Schicht gemessen

$$\text{Quellfaktor QF} = \frac{\text{Schichtdicke naß}}{\text{Schichtdicke trocken}}$$

Tabelle 1

Schichtaufbau	Naßkratzfestigkeit in N	Glanz	Quellfaktor
1.1 (Vergleich)	4,8	klar	3,3
1.2 (Vergleich)	4,7	matt	4,6
1.3 (Vergleich)	3,8	klar	3,6
1.4 erfindungsgemäß	5,4	klar	2,8
1.5 erfindungsgemäß	5,6	klar	2,7
1.6 erfindungsgemäß	5,6	klar	2,7
1.7 erfindungsgemäß	5,5	klar	2,8

[0147] Aus Tabelle 1 geht hervor, daß fotografische Materialien, die mit einem Soforthärter gehärtet sind und die erfindungsgemäßen Polymeren enthalten, verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen, die in Form der Naßkratzfestigkeit und des Quellfaktors zum Ausdruck kommen. Außerdem wird durch Zusatz der CO-PVA der Glanz der Materialien nicht beeinträchtigt.

Beispiel 2

[0148] Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben.

Schichtaufbau 2.1 (Vergleich)

[0149] Wie Schichtaufbau 1.1

Schichtaufbau 2.2 (Vergleich)

[0150] Wie Schichtaufbau 2.1 aber mit geänderten Gelatinemengen und zusätzlichem Polymer:

Schicht 3

1,12 g Gelatine
1,18 g Polyvinylalkohol

5

Schicht 5

1,12 g Gelatine
1,18 g Polyvinylalkohol

10

Schichtaufbau 2.3 (Vergleich)

[0151] Wie Schichtaufbau 2.2 aber mit Al in gleicher Menge anstelle Polyvinylalkohol in Schicht 3 und Schicht 5.

15 Schichtaufbau 2.4 (erfindungsgemäß)

[0152] Wie Schichtaufbau 2.2 aber mit folgenden Änderungen:
Schicht 3 und Schicht 5 enthalten anstelle von Polyvinylalkohol in gleicher Menge Polymer P-3.

20 Schichtaufbau 2.5 (erfindungsgemäß)

[0153] Wie Schichtaufbau 2.2 aber mit folgenden Änderungen:
Schicht 3 und Schicht 5 enthalten anstelle von Polyvinylalkohol in gleicher Menge Polymer P-4

25 Schichtaufbau 2.6 (erfindungsgemäß)

[0154] Wie Schichtaufbau 2.2 aber mit folgenden Änderungen:
Schicht 3 und Schicht 5 enthalten anstelle von Polyvinylalkohol in gleicher Menge Polymer P-5.

30 Schichtaufbau 2.7 (erfindungsgemäß)

[0155] Wie Schichtaufbau 2.2 aber mit folgenden Änderungen:
Schicht 3 und Schicht 5 enthalten anstelle von Polyvinylalkohol in gleicher Menge Polymer P-7.

35 Schichtaufbau 2.8 (Vergleich)

[0156] Wie Schichtaufbau 2.1 aber mit gänderten Gelatinemengen und zusätzlichem Polymer:

Schicht 1

40

0,1 g Gelatine
0,1 g A-1

Schicht 3

45

1,1 g Gelatine
1,1 g A-1

Schicht 4

50

0,6 g Gelatine
0,4 g A-1

Schicht 5

55

1,1 g Gelatine
1,1 g A-1

Schicht 7

0,55 g Gelatine
0,10 g A-1

Schicht 8

0,52 g Gelatine
0,13 g A-1

Schichtaufbau 2.9 (erfindungsgemäß)

[0157] Wie Schichtaufbau 2.8 aber mit folgenden Änderungen:
Ersatz von A-1 in allen Schichten durch gleiche Mengen Polymer P-4.

Schichtaufbau 2.10 (erfindungsgemäß)

[0158] Wie Schichtaufbau 2.8 aber mit folgenden Änderungen:
Ersatz von A-1 in allen Schichten durch gleiche Mengen Polymer P-5.

Schichtaufbau 2.11 (erfindungsgemäß)

[0159] Wie Schichtaufbau 2.8 aber mit folgenden Änderungen:
Ersatz von A-1 in allen Schichten durch gleiche Mengen Polymer P-7.

[0160] Die Schichtaufbauten wurden gemäß Beispiel 1 verarbeitet.

[0161] Die verarbeiteten Proben wurden dem Licht einer für Tageslicht normierten Xenonlampe ausgesetzt und mit $4,2 \times 10^6$ lx.h belichtet. Danach wurde die prozentuale Dichteabnahme bei einer Ausgangsdichte von 1,5 gemessen.

[0162] Außerdem wurden wie in Beispiel 1 Naßkratzfestigkeit, Quellfaktor und Glanz der Proben ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Schichtaufbau	Dichteabnahmen in % nach $4,2 \cdot 10^6$ lx.h	Glanz	Naßkratzfestigkeit in N	Quellfaktor
2.1 (Vergleich)	77	klar	4,7	3,3
2.2 (Vergleich)	20	matt	4,2	3,8
2.3 (Vergleich)	22	klar	3,9	4,0
2.4 (erfindungsgemäß)	18	klar	5,4	3,0
2.5 (erfindungsgemäß)	20	klar	5,6	3,1
2.6 (erfindungsgemäß)	17	klar	5,6	2,9
2.7 (erfindungsgemäß)	19	klar	5,3	3,1
2.8 (Vergleich)	20	klar	3,8	4,2
2.9 (erfindungsgemäß)	19	klar	5,7	2,8
2.10 (erfindungsgemäß)	17	klar	5,5	2,7
2.11 (erfindungsgemäß)	18	klar	5,5	2,8

[0163] Beispiel 2 zeigt, daß in die Kombination von Soforthärtungsmitteln mit den aminofunktionellen Polyvinylalkoholen sowohl mechanisch stabile Schichten als auch lichtstabile Materialien erhalten werden.

Beispiel 3

[0164] Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde gemäß Beispiel 1 hergestellt.

Schichtaufbau 3.1 (Vergleich)**[0165]** Wie Schichtaufbau 1.1.Schichtaufbau 3.2 (erfindungsgemäß)**[0166]** Wie Schichtaufbau 3.1 aber mit folgenden Änderungen:

1. Schicht

0,4 g Polymer P-7 anstelle von Gelatine

5. Schicht

1.2 g Polymer P-5 anstelle von Gelatine.

Schichtaufbau 3.3 (erfindungsgemäß)**[0167]** Wie Schichtaufbau 3.1 aber mit folgenden Änderungen:

3. Schicht und 5. Schicht

0,6 g Polymer P-1 und
0,6 g Polyacrylsäure ($M_w = 60\,000$) anstelle von Gelatine**[0168]** Die Schichtaufbauten wurden gemäß Beispiel 1 verarbeitet.**[0169]** Die verarbeiteten Proben wurden dem Licht einer für Tageslicht normierten Xenonlampe ausgesetzt und mit $4,2 \times 10^6$ lx.h belichtet. Danach wurde die prozentuale Dichteabnahme bei einer Ausgangsdichte von 1,5 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Schichtaufbau	Dichteabnahme in % nach $4,2 \cdot 10^6$ lx.h
3.1 (Vergleich)	76
3.2 (erfindungsgemäß)	32
3.3 (erfindungsgemäß)	21

Beispiel 4**[0170]** Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde gemäß Beispiel 1 hergestellt.Schichtaufbau 4.1 bis 4.3 (Vergleich)**[0171]** Wie Schichtaufbau 1.1 aber mit folgenden Änderungen:**[0172]** Der 4. Schicht werden 0,3 g Farbstoffstabilisator gemäß Tabelle 4 zugesetzt.Schichtaufbau 4.4 bis 4.6 (erfindungsgemäß)**[0173]** Wie Schichtaufbau 1.1 aber mit folgenden Änderungen:

1. Der 4. Schicht werden 0,3 g Farbstoffstabilisator (gemäß Tabelle 4) zugesetzt.

2. Die 3. und 5. Schicht enthält jeweils nur noch 0,6 g Gelatine und es werden jeweils 1,1 g Polymer (gemäß Tabelle 4) zugesetzt.

[0174] Die Proben werden wie in Beispiel 1 verarbeitet.**[0175]** Die verarbeiteten Proben wurden dem Licht einer für Tageslicht normierten Xenonlampe ausgesetzt und mit

10 x 10⁶ lx.h belichtet. Danach wurde die prozentuale Dichteabnahme gemessen (Tabelle 4).

Tabelle 4

Schichtaufbau	Polymer	Farbstoffstabilisator	% Dichteabnahme bei		
			D = 1,0	1,5	
4.1	-	St-I-1	64	31	Vergleich
4.2	-	St-II-1	75	43	"
4.3	-	St-II-1/St-III-2 (1:1)	59	30	"
4.4	P3	St-I-1	32	21	Erf.gem.
4.5	P3	St-II-1	36	22	"
4.6	P5	St-II-1 St-III-2 (1:1)	28	18	"

[0176] Aus der Tabelle 4 geht hervor, daß durch den Zusatz der erfindungsgemäßen Polymeren die Lichtstabilität von bereits mit Farbstoffstabilisatoren versehenen Farbstoffen weiter verbessert werden kann.

Beispiel 5

[0177] Es wurden Gelatineschichten gegossen, deren Trockensubstanz zu 15 Gew.-% aus einem Polymer aus 66 Gew.-% Polyvinylalkohol und 34 Gew.-% mit Aminoacetaldehyd-Dimethylacetal modifiziertem Vinylalkohol bestand. Die Härtung wurde mit unterschiedlichen Mengen an Methyl-bis-vinylsulfon durchgeführt. Kontrollbeispiele enthielten reine Gelatine. Alle Schichten waren mit 5,0 g Trockensubstanz/m² aufgetragen worden. Die Einzelheiten befinden sich in Tabelle 5.1.

Tabelle 5.1

Probe	Gew.-% an Gelatine	Gew.-% an Polymer	Menge an Härter (meq*/g Trockensubstanz)
5.1	100	0	0,10
5.2	100	0	0,15
5.3	100	0	0,30
5.4	85	15	0,10
5.5	85	15	0,15
5.6	85	15	0,30

*meq = Milliequivalente

[0178] Von allen Proben wurden die Wasseraufnahme bei 24°C, der Quellgrad (Naßdichte zu Trockendichte) und die Kratzfestigkeit bestimmt.

[0179] Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5.2 dargestellt.

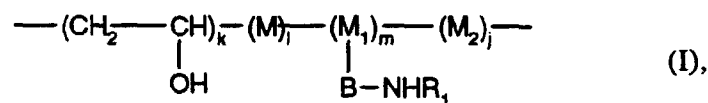
Tabelle 5.2

Probe	Wasseraufnahme [g/m ²]	Quellgrad	Kratzfestigkeit
5.1	10,11	2,73	600
5.2	8,62	2,47	1100
5.3	7,31	2,21	1200
5.4	7,72	2,26	1150
5.5	6,61	2,12	1400
5.6	5,78	1,97	>1600

[0180] Die erfindungsgemäßen Proben 5.4-5.6 zeichnen sich bei allen Eigenschaften durch die besseren Werte aus.

Patentansprüche

1. Fotografisches Silberhalogenidmaterial mit wenigstens einer lichtempfindlichen Schicht, das in wenigstens einer Schicht eine Verbindung der Formel (I) in einer Menge von wenigstens 10 mg/m² enthält:



worin

k 50 bis 99 Gew.-%,

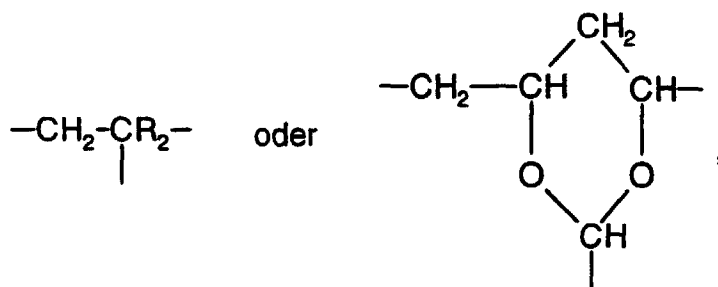
l 0 bis 49 Gew.-%,

m 1 bis 40 Gew.-%, und

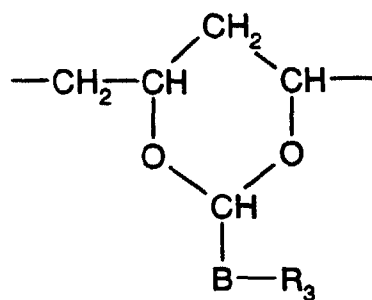
j 0 bis 49 Gew.-%

M ein einpolymerisiertes Comonomer

M₁



M₂



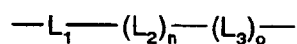
R₁, R₂ Wasserstoff oder Alkyl und

R₃ eine saure Gruppe,

B eine chemische Bindung oder ein Brückenglied bedeuten,

und das mit einem Schnell- oder einem Soforthärter gehärtet ist.

2. Fotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß B die Bedeutung



hat,

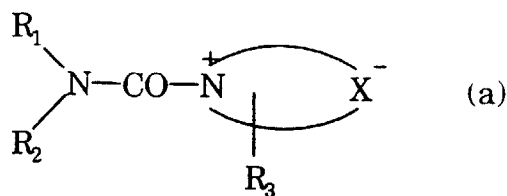
L_1, L_3 ein übliches organisches Bindeglied, insbesondere einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Aryl- oder Aralkylenrest mit maximal 18 C-Atomen,

L_2 -COO-, -OC-O-, -CO-NH-, -NH-CO-, -SO₂-NH-, -NH-SO₂-, -NH-CO-O- oder -NH-CO-NH- und

n und o 0 oder 1 bedeuten und

L_1 direkt an M_1 gebunden ist.

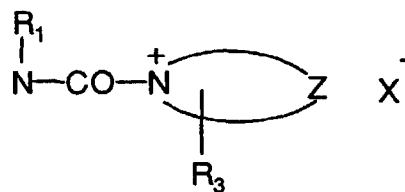
3. Fotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem Soforthärter der Formel



gehärtet ist, worin

R_1 Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet.

R_2 die gleiche Bedeutung wie R_1 hat oder Alkylen, Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel



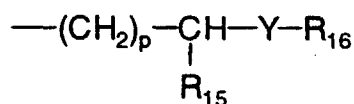
verknüpft ist, oder

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 C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

R_3

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



5

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

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

4. Fotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mit CH₂=CH-SO₂-CH₂-SO₂-CH=CH₂ oder CH₂=CH-SO₂-CH₂-O-CH₂-SO₂-CH=CH₂ gehärtet ist.

50 5. Fotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es die Verbindung I in der wenigstens einen Schicht in einer Menge von 50 mg bis 5 g/m² enthält.

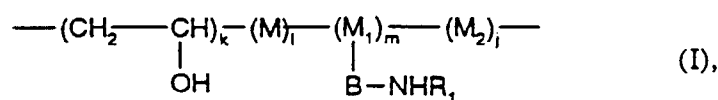
6. Fotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel I ein Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 10 000 bis 500 000 aufweist.

55 7. Fotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wenigstens eine Schicht die Verbindung der Formel I in Abmischung mit Gelatine enthält, wobei ein Gewichtsverhältnis Verbindung I:Gelatine von 90:10 bis 5:95 eingestellt wird.

8. Fotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Soforthärter in einer Menge von 50 bis 500 mg/g² eingesetzt wird.
9. Fotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) -COOH oder -SO₃H-Gruppen enthält.
10. Fotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Schicht, die die Verbindung der Formel (I) enthält, keine Gelatine enthält.

Claims

1. Photographic silver halide material having at least one photosensitive layer, which material contains in at least one layer a compound of the formula (I) in a quantity of at least 10 mg/m²:



in which

k means 50 to 99 wt.%,

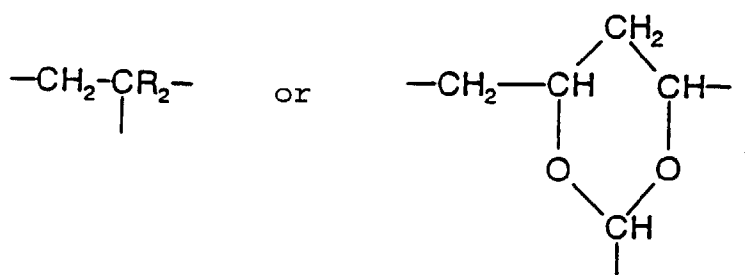
l means 0 to 49 wt.%,

m means 1 to 40 wt.% and

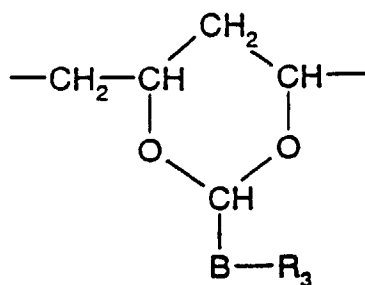
j means 0 to 49 wt.%

M means a comonomer incorporated by polymerisation

M₁ means



M₂ means



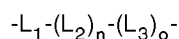
R_1, R_2 mean hydrogen or alkyl and

R_3 means an acid group,

B means a chemical bond or a bridging member,

and which is hardened with a rapid or instant hardener.

2. Photographic silver halide material according to claim 1, characterised in that B has the meaning



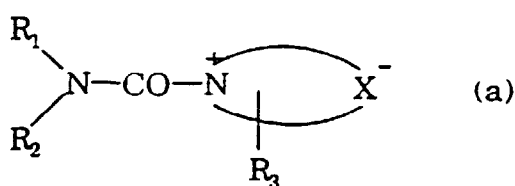
L_1, L_2 mean a conventional organic linking member, in particular an optionally substituted alkylene, arylene or aralkylene residue having at most 18 C atoms,

L_2 means $-\text{COO}-$, $-\text{OC-O}-$, $-\text{CO-NH}-$, $-\text{NH-CO}-$, $-\text{SO}_2\text{-NH}-$, $-\text{NH-SO}_2-$, $-\text{NH-CO-O}-$ or $-\text{NH-CO-NH}-$ and

n and o mean 0 or 1 and

L_1 is directly attached to M_1 .

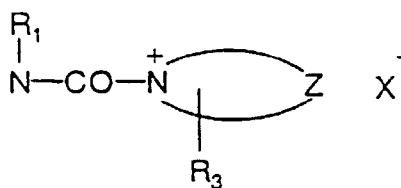
3. Photographic silver halide material according to claim 3, characterised in that it is hardened with an instant hardener of the formula



in which

R_1 means alkyl, aryl or aralkyl,

R_2 has the same meaning as R_1 or means alkylene, arylene, aralkylene or alkaralkylene, wherein the second bond is linked to a group of the formula



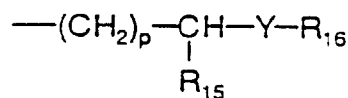
or

 R_1 and R_2

together mean the atoms required to complete an optionally substituted heterocyclic ring, for example a piperidine, piperazine or morpholine ring, wherein the ring may be substituted, for example, by C_1 - C_3 alkyl or halogen,

 R_3

denotes hydrogen, alkyl, aryl, alkoxy, $-NR_4-COR_5$, $-(CH_2)_m-NR_8R_9$, $-(CH_2)_n-CONR_{13}R_{14}$ or



or a bridging member or a direct bond to a polymer chain, wherein

 R_4 , R_6 , R_7 , R_9 , R_{14} , R_{15} , R_{17} , R_{18} and R_{19} mean hydrogen or C_1 - C_4 alkyl R_5 means hydrogen, C_1 - C_4 alkyl or NR_6R_7 , R_8 means $-COR_{10}$, R_{10} means $NR_{11}R_{12}$, R_{11} means C_1 - C_4 alkyl or aryl, in particular phenyl, R_{12} means hydrogen, C_1 - C_4 alkyl or aryl, in particular phenyl, R_{13} means hydrogen, C_1 - C_4 alkyl or aryl, in particular phenyl, R_{16} means hydrogen, C_1 - C_4 alkyl, COR_{18} or $CONHR_{19}$, m

means a number from 1 to 3

 n

means a number from 0 to 3

 p

means a number from 2 to 3 and

 Y means O or NR_{17} or R_{13} and R_{14}

together represent the atoms required to complete an optionally substituted heterocyclic ring, for example a piperidine, piperazine or morpholine ring, wherein the ring may, for example, be substituted by C_1 - C_3 alkyl or halogen,

$$Z$$

means the C atoms required to complete a 5- or 6-membered aromatic heterocyclic ring, optionally having a fused benzene ring and

5 **X[⊖]** means an anion which is absent if an anionic group is already attached to the remainder of the molecule.

4. Photographic silver halide material according to claim 1, characterised in that it is hardened with

$$10 \qquad \text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$$

or

$$15 \quad \text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2.$$

5. Photographic silver halide material according to claim 1, characterised in that it contains the compound I in at least one layer in a quantity of 50 mg to 5 g/m².

6. Photographic silver halide material according to patent claim 1, characterised in that the compound of the formula I has a molecular weight (weight average) of 10000 to 500000.

25 7. Photographic silver halide material according to patent claim 1, characterised in that the at least one layer contains the compound of the formula I blended with gelatine, wherein a weight ratio of compound I:gelatine of 90:10 to 5:95 is established.

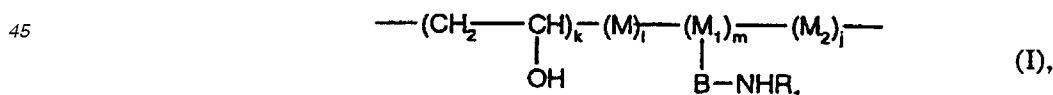
8. Photographic silver halide material according to patent claim 3, characterised in that the instant hardener is used in a quantity of 50 to 500 mg/ q².

9. Photographic silver halide material according to claim 1, characterised in that the compound of the formula (I) contains -COOH or -SO₃H- groups.

35 10. Photographic silver halide material according to claim 1, characterised in that at least one layer containing the compound of the formula (I) contains no gelatine.

Revendications

40 1. Matériau photographique à l'halogénure d'argent comprenant au moins une couche photosensible, qui contient, dans au moins une couche, un composé répondant à la formule (I) en une quantité d'au moins 10 mg/m²:



50 dans laquelle

k représente de 50 à 99% en poids.

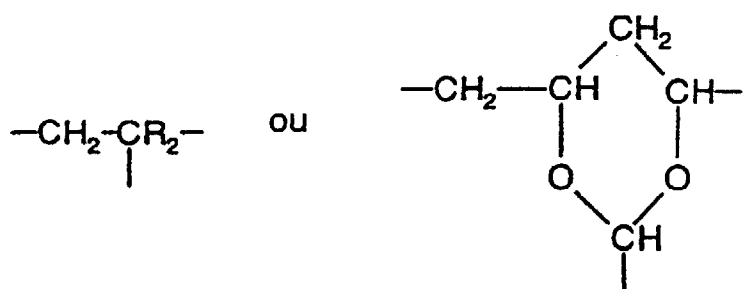
I représente de 0 à 49% en poids,

m représente de 1 à 40% en poids et

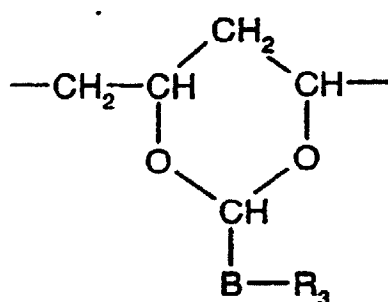
j représente de 0 à 49% en poids,

M représente un comonomère introduit par polymérisation

M₁ représente un groupe



M₂ représente un groupe



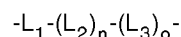
R₁, R₂ représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle et

R₃ représente un groupe acide,

B représente une liaison chimique ou un pont,

et qui a été durci avec un durcisseur rapide ou avec un durcisseur instantané.

2. Matériau photographique à l'halogénure d'argent selon la revendication 1, caractérisé en ce que B a la signification



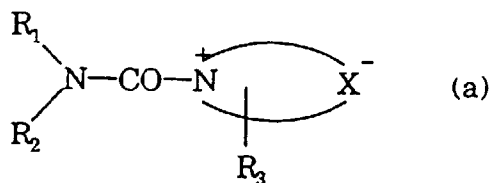
L₁, L₃ représentent un chaînon organique habituel, en particulier un radical alkylène, un radical arylène ou un radical aralkylène contenant au maximum 18 atomes de carbone, le cas échéant substitué,

L₂ représente un groupe -COO-, un groupe -OC-O-, un groupe -CO-NH-, un groupe -NH-CO-, un groupe -SO₂-NH-, un groupe -NH-SO₂-, un groupe -NH-CO-O- ou un groupe -NH-CO-NH-, et

n et o représente 0 ou 1, et

L₁ est lié directement à M₁.

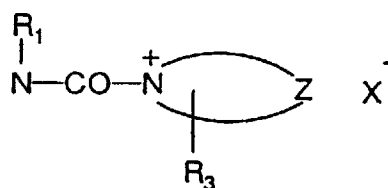
3. Matériau photographique à l'halogénure d'argent selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il a été durci avec un durcisseur instantané répondant à la formule



dans laquelle

R_1 représente un groupe alkyle, un groupe aryle ou un groupe aralkyle,

R_2 a la même signification que R_1 ou représente un groupe alkylène, un groupe arylène, un groupe aralkylène ou un groupe alkaralkylène, la seconde liaison étant liée à un groupe répondant à la formule



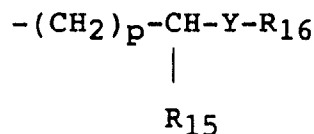
ou bien

R_1 et R_2

représentent ensemble les atomes requis pour compléter un noyau hétérocyclique le cas échéant substitué, par exemple un noyau pipéridine, un noyau pipérazine ou un noyau morpholine, le noyau pouvant porter par exemple un ou plusieurs substituants identiques ou différents alkyle en C_1 - C_3 ou halogéno,

R_3

représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe alcoxy, un groupe $-NR_4-COR_5$, un groupe $-(CH_2)_m-NR_8R_9$, un groupe $-(CH_2)_n-CONR_{13}R_{14}$ ou un groupe



ou encore un pont ou une liaison directe à une chaîne polymère, dans lesquels

R_4 , R_6 , R_7 , R_9 , R_{14} , R_{15} , R_{17} , R_{18} et R_{19}

représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_4 ,

R_5

représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 - C_4 ou un groupe NR_6R_7 ,

R_8

représente un groupe $-COR_{10}$,

R_{10}

représente un groupe $NR_{11}R_{12}$,

	R ₁₁	représente un groupe alkyle en C ₁ -C ₄ ou un groupe aryle, en particulier un groupe phényle,
5	R ₁₂	représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C ₁ -C ₄ ou un groupe aryle, en particulier un groupe phényle,
	R ₁₃	représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C ₁ -C ₄ ou un groupe aryle, en particulier un groupe phényle,
10	R ₁₆	représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C ₁ -C ₄ , un groupe COR ₁₈ ou un groupe CONHR ₁₉ ,
	m	représente un nombre de 1 à 3,
15	n	représente un nombre de 0 à 3,
	p	représente un nombre de 2 à 3, et
20	Y	représente un atome d'oxygène ou un groupe NR ₁₇ ,
	ou bien	
25	R ₁₃ et R ₁₄	représentent ensemble les atomes requis pour compléter un noyau hétérocyclique le cas échéant substitué, par exemple un noyau pipéridine, un noyau pipérazine ou un noyau morpholine, le noyau pouvant porter par exemple un ou plusieurs substituants identiques ou différents alkyle en C ₁ -C ₃ ou halogéno,
30	Z	représente les atomes de carbone requis pour compléter un noyau hétérocyclique aromatique penta- ou hexagonal le cas échéant comprenant un noyau benzénique condensé, et
	X [⊖]	représente un anion qui fait défaut lorsqu'un groupe anionique est déjà lié au reste de la molécule.
35	4.	Matériau photographique à l'halogénure d'argent selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a été durci avec un groupe CH ₂ =CH-SO ₂ -CH ₂ -SO ₂ -CH=CH ₂ ou avec un groupe CH ₂ =CH-SO ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -SO ₂ -CH=CH ₂ .
	5.	Matériau photographique à l'halogénure d'argent selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient le composé I dans la ou lesdites couches en une quantité de 50 mg à 5 g/m ² .
40	6.	Matériau photographique à l'halogénure d'argent selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé de formule I présente un poids moléculaire (moyenne pondérale) de 10.000 à 500.000.
45	7.	Matériau photographique à l'halogénure d'argent selon la revendication 1, caractérisé en ce que la ou lesdites couches contiennent le composé de formule I en mélange avec de la gélatine, dans lequel on règle un rapport pondéral composé I : gélatine de 90 : 10 à 5 : 95.
	8.	Matériau photographique à l'halogénure d'argent selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre le durcisseur instantané en une quantité de 50 à 500 mg/m ² .
50	9.	Matériau photographique à l'halogénure d'argent selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé de formule I contient un ou plusieurs groupes -COOH ou un ou plusieurs groupes -SO ₃ H.
55	10.	Matériau photographique à l'halogénure d'argent selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins une couche, qui contient le composé de formule I, ne contient pas de gélatine.