

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 666 498 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95100961.2**

51 Int. Cl.⁶: **G03C 1/047**

22 Anmeldetag: **25.01.95**

30 Priorität: **07.02.94 DE 4403683**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.08.95 Patentblatt 95/32

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
Kaiser-Wilhelm-Allee
D-51373 Leverkusen (DE)

72 Erfinder: **Helling, Günter, Dr.**
In der Hildscheid 16
D-51519 Odenthal (DE)
Erfinder: **Wagner, Klaus, Dr.**
Höhenweg 22
D-51465 Bergisch Gladbach (DE)

54 **Fotografisches Silberhalogenidmaterial.**

57 Verbesserte fotografische Eigenschaften erhält man, wenn das fotografische Silberhalogenidmaterial ein Copolymerisat mit Polypeptidsegmenten enthält, wobei sich die Polypeptidsegmente von Polypeptiden mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 2 000 bis 40 000 ableiten.

EP 0 666 498 A2

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Silberhalogenidmaterial, das wenigstens ein Polypeptidcopolymer enthält. Die Polypeptidcopolymere können je nach Art des Comonomers unterschiedliche Funktionen im fotografischen Material ausüben.

Bekannt sind Gelatinederivate von abgebauter bzw. hydrolysierter Gelatine durch Umsetzung mit Anhydriden mehrbasischer Säuren als Deckkraftherhöher. Für diesen Zweck werden auch Gelatinederivate verwendet, die noch C-C-Doppelbindungen enthalten, wenn die Umsetzung mit Maleinanhydrid oder Itaconsäureanhydrid durchgeführt wird (DE-OS 2 129 758).

Bekannt sind Gelatinederivate von u.a. enzymatisch abgebauter Gelatine durch Umsetzung mit monofunktionellen Verbindungen. Diese Derivate verbessern das bei der Schnellverarbeitung entstehende Runzelkorn (DE-OS 2 407 347).

Bekannt ist weiterhin, Pfpolymer mit Gelatine herzustellen, indem man eine hydrolysierte Gelatine mit einem Säureanhydrid oder einem Aldehyd umsetzt und anschließend mit einem Monomer pfpolymerisiert. Fotografische Materialien, die diese Pfpolymer enthalten, weisen eine verminderte Desensibilisierung an Knickstellen des Filmmaterials auf.

Aus JP 51-022 784 ist es bekannt, Pfpolymer auf Gelatine unter Verwendung von wasserlöslichen Azoverbindungen und Monomeren herzustellen. Diese Pfpolymeren sind aber nicht in Wasser löslich.

In Zhi-Chong Li et. al., J. Photogr. Sci. 40 (1992), S. 248 ff werden Gelatine/N-Vinylpyrrolidon-Pfpolymer beschrieben, die durch Polymerisation des N-Vinylpyrrolidons in Gegenwart von Gelatine hergestellt werden. Nachteilig ist, daß durch dieses Verfahren ein beträchtlicher Teil Vinylpyrrolidon-Homopolymer entsteht.

Aufgabe der Erfindung ist es Polymere herzustellen, die durch Copolymerisation hergestellt werden, die Polypeptid-Bausteine enthalten und nicht oder nur geringfügig durch Homopolymere verunreinigt sind.

Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß Polypeptide mit Reaktivmonomeren zu sogenannten Peptidmonomeren umgesetzt werden, die anschließend in einem üblichen Copolymerisationsverfahren mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen zu fotografisch nützlichen Polymeren mit Polypeptidsegmenten umgesetzt werden.

Von diesen Copolymeren mit Polypeptidsegmenten werden im fotografischen Material insbesondere 0,5 mg bis 5 g/m², vorzugsweise 2,5 mg bis 1 g/m² eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Copolymere mit Polypeptidsegmenten im folgenden Copolymere genannt, sind als Peptisationsmittel zur Herstellung von fotografischen Emulsionen, als Weichmacher, als polymere Kuppler - wenn Kupplermonomere mit den Peptidmonomeren copolymerisiert werden -, als Viskositätserhöher u.a. nützlich.

Die erfindungsgemäßen Copolymere zeichnen sich durch eine deutlich verbesserte Kolloidstabilität aus.

Polypeptide im Sinne dieser Erfindung sind durch Peptidbindungen säureamidartig verknüpfte Kondensationsprodukte von Aminosäuren. Die Polypeptide weisen ein mittleres Molekulargewicht M_w von 2000 bis 40000, vorzugsweise von 3000 bis 30000 auf.

Die Synthese von Polypeptiden kann durch Kondensation von Aminosäuren nach den bekannten Methoden der Peptidsynthese erfolgen, wie z.B. in E. Wünsch, "Synthese von Peptiden" in Houben-Weyl, 4. Aufl. 1974 Georg Thieme Verlag beschrieben.

Die Polypeptide können aber auch durch Abbau von höhermolekularen Polypeptiden, z.B. Eiweißen oder Proteinen durch hydrolytischen oder enzymatischen Abbau erhalten werden. Für den enzymatischen Abbau eignen sich besonders die Enzyme Pepsin, Trypsin, Chymotrypsin, Papain und Kollagenase. Der Abbau kann in einer anderen Ausführungsform auch hydrolytisch erfolgen. Dabei wird das Protein oder Eiweiß in einer wäßrigen Lösung mit einer Säure bei einem pH-Wert von 0,1 bis 1,0 oder einer Base bei einem pH-Wert von 9,5 bis 13,5 bei Temperaturen von 50 bis 70 °C erhitzt.

Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgt durch Gelpermeationschromatographie. Die Molmassenverteilung wird durch eine Eichkurve für Polyethylenoxid oder Polystyrolsulfonsäure berechnet.

Geeignete Eiweiße oder Proteine, aus denen die Polypeptide durch Hydrolyse erhalten werden, sind Gelatine, Kollagen, Keratin, Albumine, Globuline. Vorzugsweise wird für den hydrolytischen Abbau Kollagen oder Gelatine verwendet.

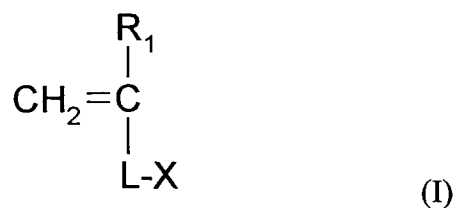
Die Polypeptide können auch durch gentechnologische Methoden oder durch industrielle Mikrobiologie synthetisiert werden.

Die für die Erfindung benötigten Polypeptide bestehen im wesentlichen aus den Aminosäuren Glycin, Alanin, Serin, Cystein, Phenylalanin, Tyrosin, Tryptophan, Threonin, Methionin, Valin, Prolin, Leucin, Isoleucin, Lysin, Arginin, Asparaginsäure, Asparagin, Glutaminsäure und Glutamin. Vorzugsweise enthalten die Polypeptide Glycin, Prolin, Hydroxyprolin, Glutaminsäure, Alanin, Arginin, Asparaginsäure und Lysin.

Die gemäß der Erfindung einsetzbaren Polypeptide sind in Wasser bei pH 7 und 20 °C zu mehr als 5 Gew.-% löslich und weisen als 20 gew.-%ige wäßrige Lösung eine Viskosität von kleiner als 20 mPa.s bei

40 °C auf.

Reaktivmonomere entsprechen insbesondere der Formel



worin

R₁ H, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen oder Halogen, insbesondere Cl,

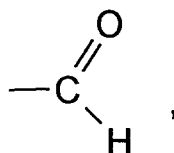
L eine chemische Bindung oder ein zweiwertiges Brückenglied und

X eine reaktive Gruppe bedeuten.

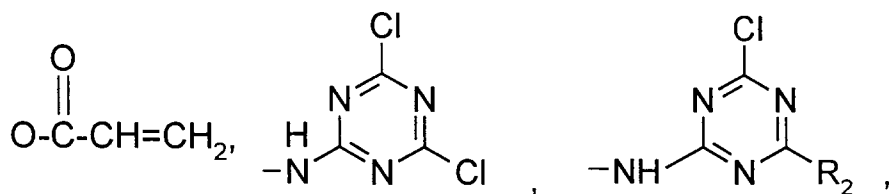
Unter einer reaktiven Gruppe wird eine Gruppe verstanden, die mit -NH₂-; -COOH- oder -OH-Gruppen eines Polypeptids reagieren kann.

Bevorzugte reaktive Gruppen X sind

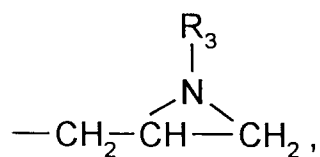
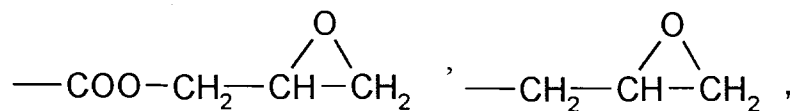
-COCl, SO₂Cl,



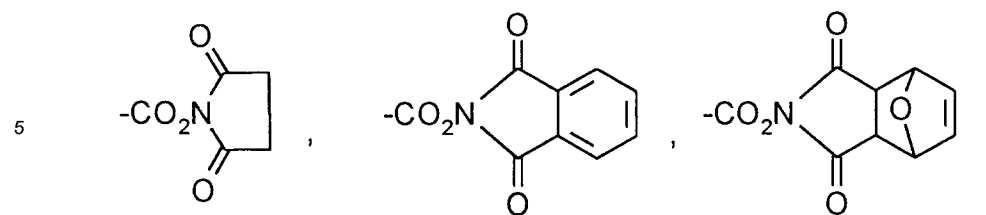
-O-CO-Cl, -Cl, -Br, -I, -OSO₂-R₂,



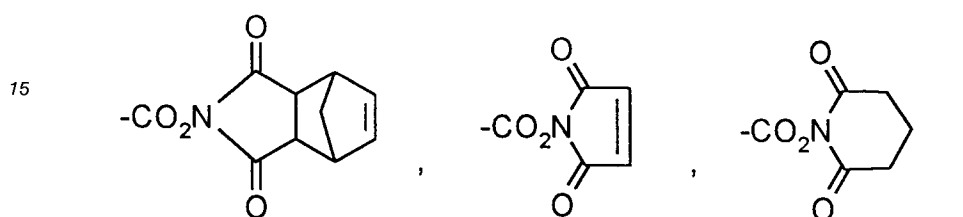
-SO₂-CH=CH₂,



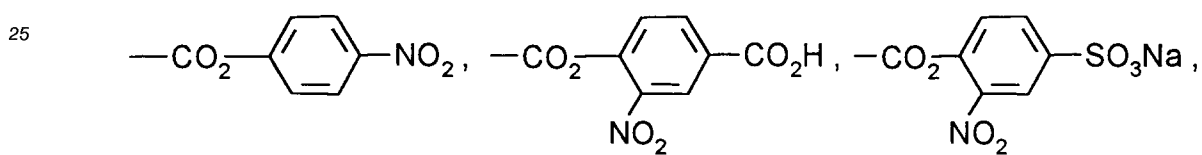
-NCO, -CONH-CH₂-OH, -CONH-CH₂-O-CH₃,



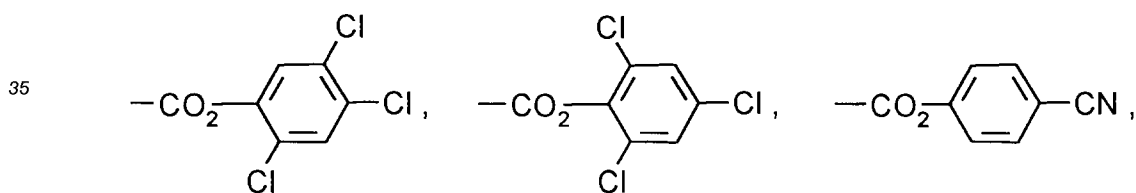
10



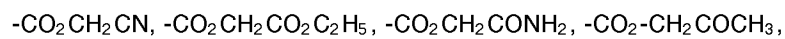
20



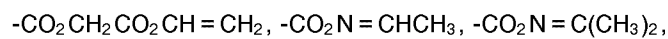
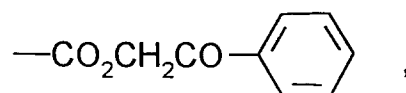
30



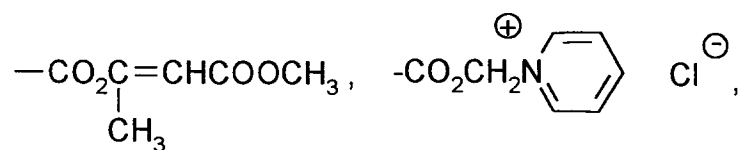
40



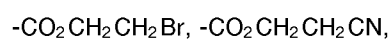
45

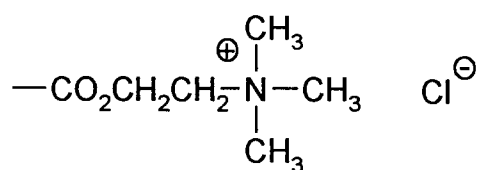


50



55





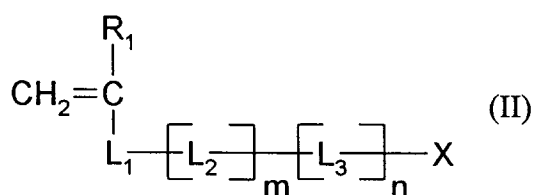
wobei

R₂ Alkyl, Aryl, Aralkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl und

R₃ Wasserstoff oder Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

Besonders bevorzugte reaktive Gruppen sind -COCl, -NCO, -Cl und -Br.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat das Reaktivmonomer folgende Struktur (II)



worin R₁ und X die oben angegebene Bedeutung haben,

L₁ eine -CO-, -COO-, -CONH- oder eine Phenylengruppe ist,

L₂ eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder Arylengruppe mit 6 bis 20 C-Atomen,

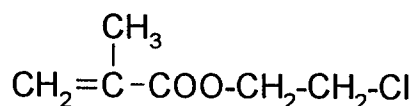
L₃ eine -COO-, -OCO-, -CONH-, -NH-CO-O-, -NHCO-, -SO₂NH-, -NHSO₂-, -SO₂-Gruppe oder -O- ist,

m 0 oder 1

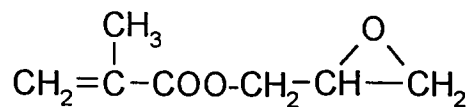
n für den Fall, daß m 0 ist, ebenfalls 0, ansonsten 0 oder 1 ist.

Besonders bevorzugte Beispiele für Reaktivmonomere sind im folgenden angegeben:

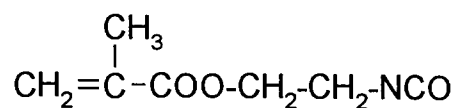
R1



R2

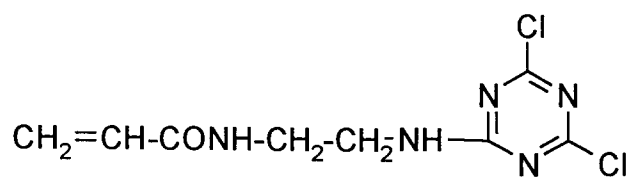


R3



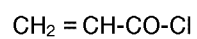
R4

5

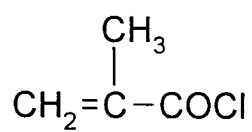


10

R5
R6



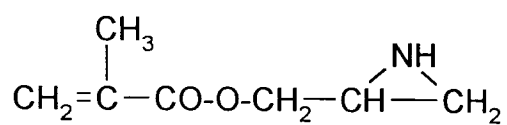
15



20

R7

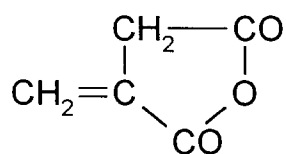
25



30

R8

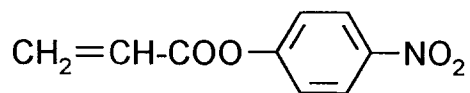
35



40

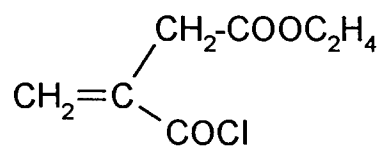
R9

45



50

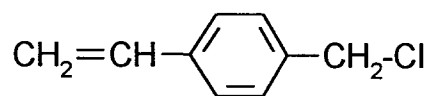
R10



55

R11

5



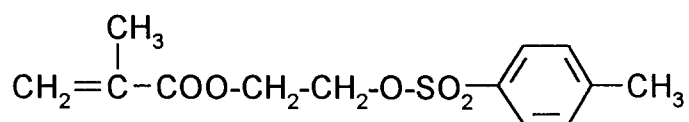
R12



10

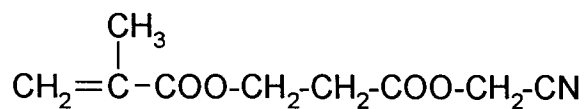
R13

15



R-14

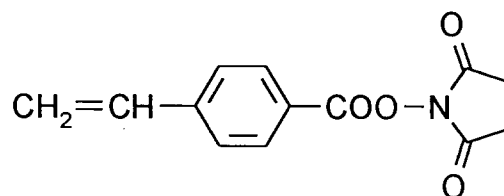
20



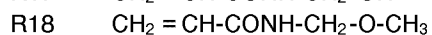
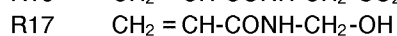
25

R15

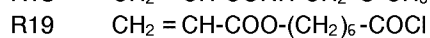
30



35

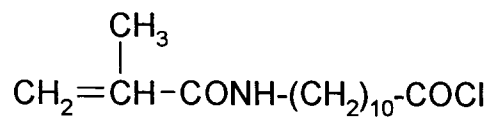


40



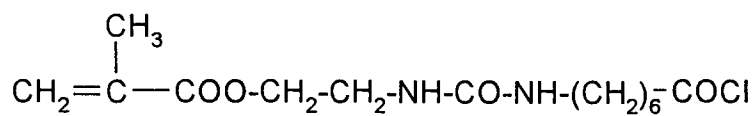
R20

45



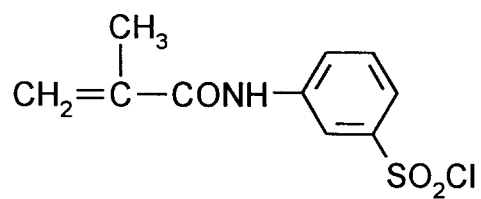
R21

50

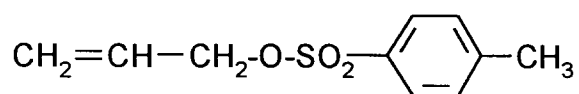


55

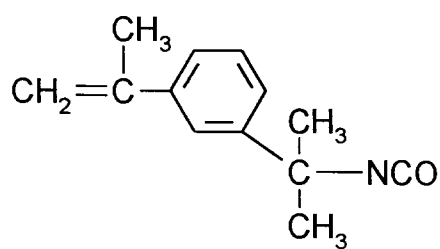
R22



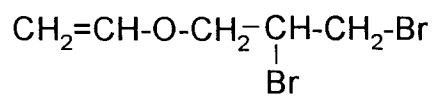
R23

R24 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COCl}$

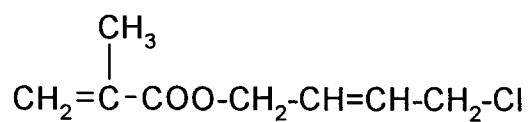
R25

R26 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COCl}$ R27 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{Br}$ R28 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$

R29

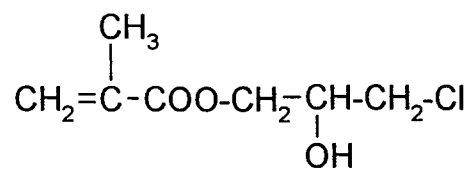
R30 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NCO}$

R31



R32

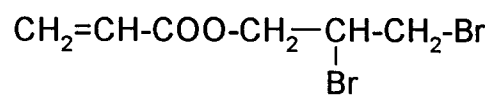
5



10

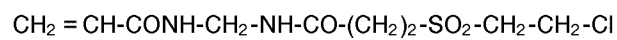
R33

15



R34

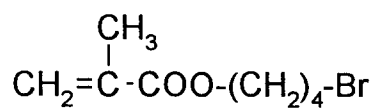
R35



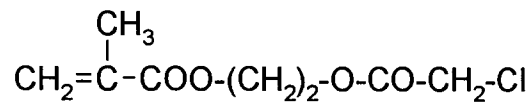
20

25

R36



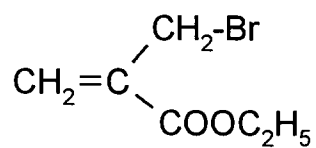
30



35

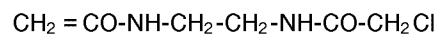
R37

40



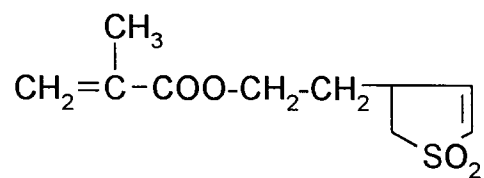
R38

R39



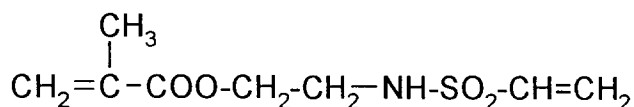
45

50



55

R-40

**Peptidmonomere**

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Peptidmonomere erfolgt durch Umsetzung der Reaktivmonomere mit den Polypeptiden in der Form, daß die Reaktivgruppe X des Reaktivmonomers mit dem Polypeptid reagiert und die ethylenisch ungesättigte Gruppe erhalten bleibt. Dazu wird die Reaktion vorzugsweise in Gegenwart von Polymerisationsinhibitoren durchgeführt. Die Reinigung der Peptidmonomere erfolgt nach bekannten Methoden z.B. durch Umfällen oder Dialyse.

Im folgenden wird anhand von Beispielen die Synthese der Peptidmonomeren erläutert.

Polypeptid 1

600 g alkalisch geäscherte Gelatine werden in 5,4 l Wasser gelöst und mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf pH 8,5 gestellt. Zu dieser Lösung gibt man 300 g einer 2 gew.-%igen Trypsin-Lösung und rührt die Mischung bei 40 °C bis der pH auf 6,7 gefallen ist. Nach 24-stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wird die Lösung aufkonzentriert und das Polypeptid anschließend durch Einrühren in Aceton ausgefällt, abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 96 % der Theorie.

Gehalt an primären Aminogruppen: 1,3 %

Viskosität: 8 mPa.s (25 gew.-%ige Lösung in H₂O, 40 °C)

Mw: 25.000

Polypeptid 2

200 g schwefelarme Knochengelatine wird in 600 ml 4 gew.-%iger Natronlauge 15 Minuten gequollen und dann 1 Stunde bei 57 °C gerührt. Anschließend wird abgekühlt, mit Salzsäure neutralisiert und dialysiert, bis im Permeat keine Chloridionen mehr nachweisbar sind.

Ausbeute: 91 % der Theorie

Viskosität: 7 mPa.s (20 gew.-%ige Lösung in H₂O, 40 °C)

Mw: 3.600

Polypeptid 3

300 g einer 10 gew.-%igen sauer geäscherten Gelatine wird mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf pH 8,5 eingestellt und bei 40 °C mit 15 g einer 2 gew.-%igen Trypsinlösung versetzt und 80 min bei 40 °C gerührt. Anschließend wird das erhaltene Polypeptid mit Aceton ausgefällt, abgesaugt, mit Aceton nachgewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 80 % der Theorie

Viskosität: 8 mPa.s (20 gew.-%ige Lösung in H₂O, 40 °C)

Mw: 23.000

Polypeptid 4

200 g schwefelarme Knochengelatine wurden in 2 l Wasser gequollen, bei 40 °C gelöst und mit 18,2 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Anschließend wird 1,5 Stunden bei 80 °C gerührt, abgekühlt und mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf pH 7 gestellt. Dann wird dialysiert, bis das Permeat chloridfrei ist.

Ausbeute: 94 % der Theorie

Viskosität: 8 mPa.s (20 Gew.-%ige Lösung in H₂O, 40 °C)

Mw: 13.000

Peptidmonomer 1

25 g Polypeptid 3 werden bei 40 °C in 350 g Formamid gelöst. Dann tropft man in 5 Minuten 4,0 g R2 zu und rührt 2 Stunden bei 40 °C und pH 9. Anschließend wird das Reaktionsprodukt durch Eintropfen in 1 l Aceton ausgefällt, abgesaugt und mit Aceton nachgewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 60 % der Theorie

Peptidmonomer 2

50 g Polypeptid 2 werden in 100 g Wasser gelöst, mit 50 ml Aceton verdünnt und mit 0,5 g Di-t-butyl-p-kresol versetzt. Bei Raumtemperatur und einem pH von 9 wird unter Rühren eine Lösung von 2 g R6 in 20 g Aceton innerhalb von 20 Minuten zugetropft. Nach 20 Minuten Nachrühren wird die Lösung eingeeengt und Minuten zugetropft. Nach 20 Minuten Nachrühren wird die Lösung eingeeengt und das Peptidmonomer anschließend mit Ethanol ausgefällt, abgesaugt und mit Ethanol nachgewaschen.

Ausbeute: 63 % der Theorie

Analog wurden weitere Peptidmonomere mit anderen Reaktivmonomeren hergestellt (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1

Peptidmonomer	Polypeptid	Menge (g)	Reaktivmonomer	Menge (g)	Ausbeute
3	1	28 g	R25	3,6 g	84 %
4	3	24 g	R5	2,5 g	86 %
5	1	24 g	R3	4,4 g	78 %
6	1	24 g	R3	3,2 g	80 %
7	3	24 g	R20	5,5 g	83 %
8	2	24 g	R18	2,8 g	79 %

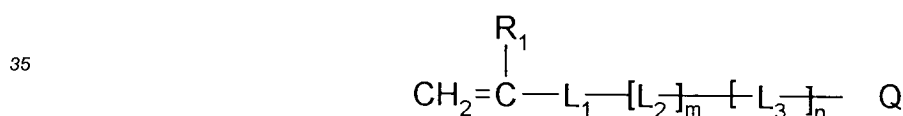
Zur Herstellung der Copolymeren mit den Peptidmonomeren sind je nach Anwendung verschiedene Comonomere geeignet. Die erfindungsgemäßen Copolymere können ein oder mehrere Comonomere enthalten. Beispiele für Comonomere sind:

Glycerylmethacrylat, N(m-Hydroxyphenyl)methacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Phenyl-1-vinylimidazol, 2-Hydroxypropylacrylat, N-Isopropylacrylamid, N-(1,1-Dimethyl-3-dimethylaminopropyl)acrylamid, 2-Methyl-1-vinylimidazol, 1-Vinylimidazol, N-Vinyl-ε-caprolactam, p-Methansulfonamidostyrol, N-Methylmethacrylamid, Methacrylamid, N-(3-Oxo-n-butyl)maleinimid, Maleinimid, N-(2-Aminoethyl)-methacrylamidhydrochlorid, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Methacryloylharnstoff, N-(3-Aminopropyl)-methacrylamidhydrochlorid, N-(2-Amino-2-methylpropyl)methacrylamid, Methacrylsäuresalz, Acrylnitril, α-Chloracrylnitril, Methacrylnitril, N-(2-Hydroxypropyl)methacrylamid, N-Acryloylpiperidin, N-Vinylsuccinimid, N-Vinylphthalimid, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 2-(5-Ethyl-2-pyridyl)ethylacrylat, N-(3-Methacryloyloxypropyl)thioharnstoff, N-Vinyl-2-pyrrolidon, p-Aminostyrol, 2-(N,N-Dibutylamino)ethylacrylat, N-(4-Vinylphenyl)-thioharnstoff, 3-Acrylamido-2-oxotetrahydrothiophen, N-(4-Methacryloyloxyphenyl)methansulfonamid, 1,1-Dicyan-4-[N-(t-butyl)-N-(2-methacryloyloxyethylamino)-1,3-butadien, N-(p-Sulfamoylphenyl)maleinimid, N-Methacryloyl-p-toluensulfonamid, N-(4-Vinylphenyl)-N'-methylthioharnstoff, 2-Acrylamido-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-Methylacrylamid, 2-Ureidoethylvinylether, N-Methacryloyl-N'-ureidoacetylhydrazin, N-Vinyl-N'-(2-hydroxyethyl)succinamid, 2-Methyl-5-vinylpyridin, N-Vinyl-N'-(2-amino-2-methylpropyl)succinamid, N-Vinylcarbazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, N-Isopropylmethacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, 2-(2-Chlor-4,6-dimethylphenyl)-5-acrylamidopyrazolin-3-on, 2-(Diethylamino)ethylacrylat, 3,6-Dimethyl-3,6-diazoheptylacrylat, 2-(Dimethylamino)ethylacrylat, 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat, 2-(Diethylamino)ethylmethacrylat, 3-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid, Acrylamid, N-(3-Methyl-5-oxo-3-heptyl)acrylamid, N-(2-Methyl-4-oxo-2-pentyl)acrylamid, N-Methyl-2-aminoethylmethacrylathydrochlorid, Allylalkohol, N-Acryloylmethioninmethylester, N-Methylolacrylamid, N-(3- oder -5-Hydroxymethyl-2-methyl-4-oxo-2-pentyl)acrylamid, Bis(1-Dimethylaminoethyl)methylmethacrylat, N-(Isobutoxymethyl)acrylamid, N-(Isobutoxymethyl)methacrylamid, N-(m- und p-Vinylbenzyl)-N,N-dimethylamin, m- und p-Vinylbenzylalkohol, 2-Poly(ethylenoxy)ethylacrylat, Ethylacrylamidoacetat, Methacryloyloxypolyglycerin, 2-(t-Butylamino)-

ethylmethacrylat, 3-[2-(Dimethylamino)ethyl]acrylamid, 3-[2-(Dimethylamino)ethyl]methacrylamid, 3-(Diethylamino)propylacrylat, 4-(Diethylamino)-1-methylbutylacrylat, 4-[N-(2-Acryloyloxyethyl)-N-ethylamino]-1,1-dicyan-1,3-butadien, 1,1-Dicyan-4-[N-(1,1-dimethylethyl)-N-(2-methacryloyloxyethyl)amino]-1,3-butadien, 1,1-Dicyano-4-([N-(1-dimethylethyl)-N-(2-methacryloyloxyethylcarbamoyl)ethyl]amino)-1,3-butadien, N,N-Diethyl-5-(*m*- und *p*-vinylphenyl)-3-keto-pentanoylamid, *t*-Pentylacrylat, *n*-Pentylacrylat, 3-Pentylacrylat, *n*-Butylacrylat, Benzylacrylat, *t*-Butylmethacrylat, 5-Methyl-1,3,6-heptatrien, 1,1-Dihydroperfluorbutylacrylat, Di-*n*-butyl- α -methylenglutarat, Benzyl-methacrylat, 3-Oxo-*n*-butylacrylat, *t*-Butylacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclopentylacrylat, Cetylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Cyclopentadien, Butadien, 2-Norbornylmethacrylat, 2-(*p*-Toluensulfonyloxy)ethylacrylat, trans-1,2-Dichlorethylen, 2-Norbornylmethacrylat, Diethylmethacryloylmalonat, Dimethyl- α -methylenglutarat, Ethylmethacrylat, Ethylen, *p*-Chlorstyrol, Vinylthio(methylthio)methan, 1-Vinylthio-4-methylthiobutan, Isobutylacrylat, Ethyl-N-acryloylglycin, Ethyl-5-(*m*- und *p*-vinylphenyl)-3-ketopentanoat, Methyl-5-(*m*- und *p*-vinylphenyl)-3-ketopentanoat, N-(3,6-Dithiaheptyl)acrylamid, 2-Ethylhexylacrylat, Bis(Cyclohexylmethyl)- α -methylenglutarat, *n*-Hexylmethacrylat, 3-Ethyl-1-methylbutylacrylat, N-(3,6-Dithiaoctyl)-acrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, 2-Isobornylmethacrylat, 6-(*m*- und *p*-vinylphenyl)-2,4-hexandion, Diisobutyl- α -methylenglutarat, Chloropren, Bis-(2-thiabutyl)methylacrylat, *n*-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, 3-Oxo-*n*-butylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, *t*-Butyl-5-(*m*- und *p*-vinylphenyl)-3-ketopentanoat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Methylacrylat, Methyl- α -chloracrylat, Methylmethacrylat, Methylvinylketon, 3-Methyl-2-nitropropylacrylat, 2-(3-Nortricyclylmercapto)ethylmethacrylat, 1-Vinylthio-3-methylthiopropyl, 5-Norbornen-2-yl-methylmethacrylat, N-(1,1-Dimethyl-3-methylthiopropyl)acrylamid, 2-Methyl-2-nitropropylmethacrylat, 5-(oder 6-)Methylmercapto-2-norbornylmethacrylat, 3,7-Dithio-1-octen, 3-Methyl-2-norbornylmethacrylat, 4-Methyl-2-propylpentylacrylat, *n*-Octylacrylat, *n*-Octadecylacrylat, *n*-Octadecylmethacrylat, 2-Ethoxyethylacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, *n*-Octylmethacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, 2-Methoxymethoxyethylacrylat, 1,3,6-Octanen, Ethylacrylat, Propylacrylat, 2-Cyanethylacrylat, Dicyclopentenylacrylat, 2,2,2-Trifluorethylacrylat, Phenylacrylat, Isopropylacrylat, *n*-Propylmethacrylat, N-(1,1-Dimethyl-3-ethylthiopropyl)acrylamid, N-(3-Thiabutyl)acrylamid, N-(3-Thiaheptyl)acrylamid, 2,5-Dichlorstyrol, N-[2-(4-*t*-Butylphenylthio)ethyl]acrylamid, N-(2-Phenylthioethyl)acrylamid, N-[2-(*p*-Tolylthio)ethyl]acrylamid, *n*-Hexylacrylat, N-(1,1-Dimethyl-2-methylthioethyl)acrylamid, 2-Methacryloyloxyethyltosylat, N-(3-Thiabutyl)methacrylamid, Styrol, N-[2,2-Bis(ethylthio)ethyl]acrylamid, sec.-Butylacrylat, *p*-Bromostyrol, *o*-Chlorostyrol, *p*-Fluorostyrol, *m*-Chlorostyrol, *p*-*t*-Butylstyrol, *m*- und *p*-(2-Thiapropyl)styrol, 2-(Methylsulfinyl)ethylacrylat, 2-(Ethylsulfinyl)ethylacrylat, Trichlorethylen, 2,2-Dimethylbutylacrylat, Neohexylacrylat, 3-Thiapentylacrylat, N-(3-Thiapentyl)methacrylamid, 3-Thiapentylmethacrylat, N-(3-Thiapentyl)acrylamid, N-*t*-Butylacrylamid, Vinylacetat, Vinylbromid, Butylvinylether, Vinylidenbromid, Vinylchlorid, Vinyl-ethylthioacetat, Vinylisobutyrat, Vinylchloracetat, Vinyl-2-ethylhexanoat, *m*- und *p*-Vinyltoluol, 1-Brom-1-chlorethylen, Vinylneodecanoat, 3,4-Dichlorstyren, Dimethyl-2-methyl-1,3-butadienylphosphat, Dimethyl-1-propen-2-yl-phosphat, α -Methylstyrol, Methacryloyloxyethyltrifluoracetat, N-Phenylmaleinimid, N-(*p*-Chlorphenyl)maleinimid, Methylvinylether, 2-(Methoxymethoxy)ethylacrylat, Methyl-*p*-styrolsulfonat, Ethyl-*o*- und *p*-styrolsulfonat, Vinylbenzylacetat, Vinylbenzoat, 4-Acryloyloxybutan-1-sulfonsäure Na-Salz, 3-Acryloyloxy-1-methylpropan-1-sulfonsäure Na-Salz, Acrylsäure, Citraconsäure, Chlorfumarsäure, Monomethyl- α -methylenglutarat, 3-Allyloxy-2-hydroxypropansulfonsäure Na-Salz, α -Chloracrylsäure, β -Acryloyloxypropionsäure, β -Acryloyloxyethylmonophosphat, Kalium-3-acryloyloxypropylphosphat, Kalium-2-acryloyloxyethylphosphat, Mono-(3-acryloyloxypropyl)phosphat, 4-*t*-Butyl-9-methyl-8-oxo-7-oxo-4-aza-9-decen-1-sulfonsäure, Methacrylsäure, Mono-(2-methacryloyloxyethyl)phosphat, Kalium-3-methacryloyloxypropylphosphat, Mono-(3-methacryloyloxypropyl)phosphat, Vinylsulfonsäure Na-Salz, Fumarsäure, Monoethylfumarat, Monomethylfumarat, 3-Acrylamido-3-methylbuttersäure, Monomethylitaconat, Bis-(3-Natriumsulfopropyl)itaconat, Itacon-säure, Maleinsäure, Mesaconsäure, α -Methylenglutarsäure, N-(2-Amino-2-methylpropyl)maleinsäure, 2-Acryloyloxyethylschwefelsäure Na-Salz, 2-Methacryloyloxyethylschwefelsäure, N-[4-(2-Amino-2-methylpropyl)-1-methylcyclohexyl]-maleinsäure, Pyridinium-2-methacryloyloxyethylsulfat, Crotonsäure, 3-Acrylamido-propan-1-sulfonsäure K-Salz, Ammonium-(8-methacryloyloxy-3,6-dioxaoctyl)sulfat, *p*-Styrolsulfonsäure Na-Salz, Vinylphenylmethansulfonsäure Na-Salz, 3-Methacryloyloxypropan-1-sulfonsäure Na-Salz, 3-Methacryloyloxypropan-1-methyl-sulfonsäure Na-Salz, 4-Methacryloyloxybutan-1-sulfonsäure Na-Salz, 2-Methacryloyloxyethyl-1-sulfonsäure Na-Salz, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure Na-Salz, 3-Methacryloyloxypropan-1-sulfonsäure K-Salz, 3-Acryloyloxypropan-1-sulfonsäure Na-Salz, Methacrylsäure Na-Salz, Lithiummethacrylat, N-[2-(N-Methylsulfonyl-N-potassiosulfamoyl)ethyl]methacrylamid, N-[2-(N-Phenylsulfonylsulfamoyl)ethyl]acrylamid, N-[2-(N-Phenylsulfonylsulfamoyl)ethyl]methacrylamid, N-(*m*- und *p*-Vinylbenzyl)-iminodiessigsäure, Monodecylitaconat, Monododecylitaconat, Monotetradecylitaconat, Monoheptadecylitaconat, Monoheptylitaconat, Monooctylitaconat, 2-Methacryloyloxyethyl-1-sulfonsäure, Ammonium-*p*-styrolsulfonat, Natrium-*o*- und *p*-styrolsulfonat, Kalium-*o*- und *p*-styrolsulfonat, Monovinyladipat, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure Na-Salz, N-(3-Acrylamidopropyl)ammoniummethacrylat, N-(2-Methacryloyloxyethyl)-

N,N,N-trimethylammoniumiodid, N-(2-Methacryloyloxyethyl)-N,N,N-trimethylammonium-p-toluolsulfonat, 2-Methacryloyloxyethylisothiuroniummethansulfonat, 3-Methacryloyloxypropylisothiuroniumtosylat, 1,2-Dimethyl-5-vinylpyridiniummethosulfat, N-(2-Methacryloyloxyethyl)-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N-(2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl)-N,N,N-trimethylammoniumsulfat, N-(2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl)-N,N,N-trimethylammoniumchlorid, N-Vinylbenzyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid, N-(3-Acrylamido-3,3-dimethylpropyl)-N,N,N-trimethylammoniummethosulfat, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethosulfat, N-(3-Methacrylamidopropyl)-N-benzyl-N,N-dimethylammoniumchlorid, N-(3-Methacrylamidopropyl)-N,N,N-trimethylammoniumchlorid, N-(2-Acryloyloxyethyl)-N,N,N-trimethylammoniummethosulfat, N-(2-Methacryloyloxyethyl)-N,N-dimethyl-N-benzylammoniumchlorid, 3-(2-Methyl-5-vinylpyridino)propylsulfonat, N,N'-Methylenbisacrylamid, Ethylendimethacrylat, 2,2-Dimethyl-1,3-propylendiacyrat, Divinylbenzol, Mono-[2,3-bis-(methacryloyloxy)propyl]phosphat, N,N'-Bis(methacryloyl)harnstoff, Triallylcyanurat, Allylacrylat, Allylmethacrylat, N-Alkylmethacrylamid, 4,4'-Isopropylidendiphenylendiacyrat, 1,3-Butenylendiacyrat, 1,4-Cyclohexylendimethylendimethacrylat, 2,2'-Oxydiethylendimethacrylat, Divinyloxymethan, Ethylendiacyrat, Ethyliden-diacyrat, Propylidendimethacrylat, 1,6-Diacrylamidohexan, 1,6-Hexamethylendiacyrat, 1,6-Hexamethylendimethacrylat, Phenylethylendimethacrylat, Tetramethylendimethacrylat, 2,2,2-Trichloroethylendimethacrylat, Ethylenbis(oxyethylen)diacyrat, Ethylenbis(oxyethylen)dimethacrylat, Ethylidintrimethacrylat, Propylidintriacyrat, Vinylallyloxyacetat, 1-Vinyloxy-2-allyloxyethan, 2-Crotononyloxyethylmethacrylat, Diallylphthalat, 2-(5-Phenyl-2,4-pentadienoyloxy)ethylmethacrylat, N-Allylcyanacrylamid, Ethyl-methacryloylacetacetat, Acryloylacetone, Methacryloylacetone, Ethylacryloylacetat, N-(2-acetoacetoxyethyl)acrylamid, 3-Methacryloyl-2,4-pentandione, N-(Methacryloyloxyethyl)acetoacetamid, 2-Acetoacetoxyethylmethacrylat, N-t-Butyl-N-(2-methacryloyloxyethyl)acetoacetamid, 2- und 3-Acetoacetoxypropylacrylat, 2-Acetoacetoxyethylacrylat, 2-Acetoacetoxy-2-methylpropylmethacrylat, Ethylmethacryloylacetat, N-(3-Acetoacetamidopropyl)-methacrylamid, N,N-Dimethylacryloylacetamid, N-(3-Methacryloyloxypropyl)cianoacetamid, 2-Aminoethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Methacryloyloxyethylmesylat, p-Aminostyrol, m- und p-(2-Chlorethylsulfonylethyl)styrol, Methacrylsäure, Acrylsäure, Methacrylamid, 3-(N,N-Diethylamino)propylacrylat, Vinylchloracetat, Vinylbenzaldehyd, 2-Cinnamoyloxyethylmethacrylat, Triallylisocyanurat, N-(3- und 4-Vinylphenyl)-N'-(3-chloropropionyl)harnstoff, N-(3- und 4-Vinylphenyl)-3-chlorpropionamid, 2-(N-Methyl-2-methacryloyloxyethylamino)-4,6-dichlor-s-triazin, N-(2-Methacryloyloxyethyl)-N'-(3-chloropropionyl)harnstoff, N-(3-Methacrylamidopropyl)-N'-(3-chloropropionyl)-harnstoff, N-(3-Methacrylamidopropyl)-N'-(2-chloracetyl)-harnstoff, N-[3-(3-chloropropionamido)propyl]methacrylamid, m-Methacrylamidophenol, m-Acrylamidophenol.

Bevorzugte Comonomere entsprechen der Formel (III)



worin

R₁, L₁, L₂, L₃, m und n die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen und
Q eine mit -NH₂, -COOH oder -OH nicht reagierende Gruppe, insbesondere gegebenenfalls nicht-reaktiv substituiertes Alkyl, Aryl oder Aralkyl oder eine fotografische nützliche Gruppe ist.

Geeignete fotografisch nützliche Gruppen sind chemische Strukturelemente, die die Funktion eines UV-Absorbers, eines Filterfarbstoffs, eines Beizmittels, eines Entwicklungsinhibitors, eines Entwicklers, eines Bleichmittels, eines Bleichinhibitors, eines Blaugrün-, Purpur- oder Gelbkupplers, eines Weißkupplers, eines Netzmittels, eines DIR- oder DAR-Kupplers, eines Maskenkupplers aufweisen. Comonomere mit diesen Strukturen sind in US 5 234 807 beschrieben.

Die Copolymere aus Peptidmonomer und Comonomer gemäß der Erfindung enthalten mindestens 3 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% Peptidmonomer. Die Synthese der Copolymere wird im folgenden beschrieben.

Insbesondere bestehen die erfindungsgemäßen Copolymere aus 1 bis 60 Gew.-% an Resten, die sich von dem Peptidmonomer und 40 bis 99 Gew.-% an Resten, die sich von Comonomeren ableiten.

55 Copolymer 1

40 g Peptidmonomer 2 wird in 2 l Wasser gelöst und mit 40 g N-Vinylpyrrolidon versetzt. Unter Stickstoff und Rühren wird die Lösung auf 90 °C erhitzt und dann eine Lösung aus 0,8 g Azobiscyanvaleri-

ansäure gelöst in 80 ml Wasser zugegeben. Nach 4-stündigem Rühren bei 90 °C wurde die viskose Lösung am Rotationsverdampfer eingeeengt und anschließend das Copolymer mit Aceton ausgefällt, abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 84 % der Theorie

5

Copolymer 2

10

Unter Inertgas werden 625 g Wasser und 1,25 g Dodecylbenzolsulfonat auf 80 °C erwärmt. Dazu tropft man eine Lösung von 15 g Peptidmonomer 3 in 120 g Wasser und 238 g Ethylacrylat und 375 g einer 1 gew.-%igen Lösung aus Azobiscyanvaleriansäure in 1 Stunde zu. Nach 2-stündigem Nachrühren erhält man einen feinteiligen stabilen Latex.

Ausbeute: 95 %

mittlere Teilchengröße: 64 nm

15

Weitere Copolymere werden wie bei Copolymer 1 (Methode 1) oder Copolymer 2 (Methode 2) beschrieben hergestellt (siehe Tabelle 2).

Die erfindungsgemäßen Copolymere können allen Schichten eines fotografischen Materials zugesetzt werden; vorzugsweise werden sie den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten zugesetzt, wobei die Verwendung in farbfotografischen Materialien bevorzugt ist.

20

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Copolymere vor oder während der Fällung der Silberhalogenide einer oder mehreren der Fällungslösungen zugesetzt.

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

Copolymer	Methode	Peptidmonomer / g	Comonomer / g	Ausbeute
3	1	2 40 g	Vinylimidazol 40 g	35 %
4	1	4 40 g	Acryloylmorpholin 80 g	92 %
5	1	5 40 g	Vinylpyrrolidon 40 g	87 %
6	1	5 40 g	Vinylpyridin 30 g	89 %
7	1	2 40 g	i-Propylacrylamid 40 g	91 %
8	1	2 40 g	Diacetonacrylamid 40 g	95 %
9	1	7 40 g	3-Thiapentylacrylat 10 g	83 %
10	1	6 40 g	Methacryloylharnstoff 40 g	90 %
11	1	3 40 g	2-Methyl-1-vinylimidazol 40 g	91 %
12	1	3 40 g	N(Isobutoxymethyl)acrylamid 40 g	87 %
13	1	2 40 g	Vinylpyrrolidon 20 g	90 %
14	1	2 40 g	N,N-Dimethylmethacrylamid 10 g	94 %
15	2	2 15 g	Butylacrylat 235 g	93 %
16	2	3 25 g	Ethylacrylat 225 g	95 %
17	2	5 50 g	Methylmethacrylat 200 g	90 %
18	2	4 15 g	Ethylacrylat 225 g Acrylamido-2-methyl- propansulfonsäure 10 g	87 %
19	1	4 40 g	Sulfoethylmethacrylat 80 g	96 %
20	2	2 25 g	core Butylacrylat ¹⁾ 225 g shell Styrol	93 %
21	2	3 15 g	core Butylacrylat ¹⁾ 235 g shell Methylmethacrylat	92 %

¹⁾ core/shell = 90/10 Gew.-Teile

Bezogen auf den Gelatinegehalt des fotografischen Materials beträgt der Anteil an erfindungsgemäßem Copolymer 0,01-50 Gew.-%, vorzugsweise 0,05-10 Gew.-%.

Das Gelatine-zu-Silber-Gewichtsverhältnis im fotografischen Material beträgt bevorzugt 0,3-1,5.

Bei dem fotografischen Silberhalogenidmaterial kann es sich um Schwarz-weiß- oder vorzugsweise um farbfotografische Materialien handeln.

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

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

fotografischen Emulsionsschicht zu verbessern, beispielsweise einer Corona-Entladung mit nachfolgendem Antrag einer Substratschicht.

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

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

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

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

Die vorzugsweise verwendete Gelatine kann durch sauren oder alkalischen Aufschluß erhalten sein. Es kann auch oxidierte Gelatine verwendet werden. Gelatinen mit hoher Viskosität und niedriger Quellung sind besonders vorteilhaft.

Das als lichtempfindlicher Bestandteil in dem fotografischen Material befindliche Silberhalogenid kann als Halogenid Chlorid, Bromid oder Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. Beispielsweise kann der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 15 mol-% aus Iodid, zu 0 bis 100 mol-% aus Chlorid und zu 0 bis 100 mol-% aus Bromid bestehen. Im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrfilmen werden üblicherweise Silberbromidiodidemulsionen, im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrpapier üblicherweise Silberchloridbromidemulsionen mit hohem Chloridanteil bis zu reinen Silberchloridemulsionen verwendet. Es kann sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevorzugt wenigstens 5:1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Die Schichten können aber auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke wesentlich größer als 5:1 ist, z.B. 12:1 bis 30:1.

Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kornbereich (core/shell), wobei die Halogenidzusammensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, wie z.B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unterschiedlich sind.

Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2 µm und 2,0 µm, die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Homodisperse Korngrößenverteilung bedeutet, daß 95 % der Körner nicht mehr als $\pm 30\%$ von der mittleren Korngröße abweichen. Die Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenztriazolat oder Silberbehenat.

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

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

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

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

Die Silberhalogenidemulsion wird im allgemeinen einer chemischen Sensibilisierung unter definierten Bedingungen - pH, pAg, Temperatur, Gelatine-, Silberhalogenid- und Sensibilisatorkonzentration - bis zum

Erreichen des Empfindlichkeits- und Schleieroptimums unterworfen. Die Verfahrensweise ist z.B. bei H. Frieser "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden" Seite 675-734, Akademische Verlagsgesellschaft (1968) beschrieben.

Dabei kann die chemische Sensibilisierung unter Zusatz von Verbindungen von Schwefel, Selen, Tellur und/oder Verbindungen der Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems (z.B. Gold, Platin, Palladium, Iridium) erfolgen, weiterhin können Thiocyanatverbindungen, oberflächenaktive Verbindungen, wie Thioether, heterocyclische Stickstoffverbindungen (z.B. Imidazole, Azaindene) oder auch spektrale Sensibilisatoren (beschrieben z.B. bei F. Hamer "The Cyanine Dyes and Related Compounds", 1964, bzw. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 18, S. 431 ff. und Research Disclosure 17643 (Dez. 1978), Kapitel III) zugegeben werden. Ersatzweise oder zusätzlich kann eine Reduktionssensibilisierung unter Zugabe von Reduktionsmitteln (Zinn-II-Salze, Amine, Hydrazinderivate, Aminoborane, Silane, Formamidinsulfinsäure) durch Wasserstoff durch niedrigen pAg (z.B. kleiner 5) und/oder hohen pH (z.B. über 8) durchgeführt werden.

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

Besonders geeignet sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- und Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. von Birr, Z. Wiss. Phot. 47 (1952), S. 2-58 beschrieben worden. Weiter können als Antischleiermittel Salze von Metallen wie Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyclen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, gegebenenfalls substituierte Benzotriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyclen, z.B. Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercaptopyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, enthalten können. Weitere geeignete Verbindungen sind in Research Disclosure 17643 (Dez. 1978), Kapitel VI, veröffentlicht.

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

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

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

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

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

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

1. als Rotsensibilisatoren

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

2. als Grünsensibilisatoren

9-Ethylcarbocyanine mit Benzoxazol, Naphthoxazol oder einem Benzoxazol und einem Benzthiazol als

basische Endgruppen sowie Benzimidazocarbocyanine, die ebenfalls weiter substituiert sein können und ebenfalls mindestens eine Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff enthalten müssen.

3. als Blausensibilisatoren

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

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

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

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

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

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

Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind solche zu rechnen, die farblos sind, als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird (Maskenkuppler), und die Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farentwickleroxidaionsprodukten 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 Farentwickleroxidaionsprodukten 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.

Das Material kann weiterhin von Kupplern verschiedene Verbindungen enthalten, die beispielsweise einen Entwicklungsinhibitor, einen Entwicklungsbeschleuniger, einen Bleichbeschleuniger, einen Entwickler, ein Silberhalogenidlösungsmittel, ein Schleiermittel oder ein Antischleiermittel in Freiheit setzen können, beispielsweise sogenannte DIR-Hydrochinone und andere Verbindungen, wie sie beispielsweise in US-A-4 636 546, 4 345 024, 4 684 604 und in DE-A-31 45 640, 25 15 213, 24 47 079 und in EP-A-198 438 beschrieben sind. Diese Verbindungen erfüllen die gleiche Funktion wie die DIR-, DAR- oder FAR-Kuppler, außer daß sie keine Kupplungsprodukte bilden.

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise in DE-C-1 297 417, DE-A-24 07 569, DE-A-31 48 125, DE-A-32 17 200, DE-A-33 20 079, DE-A-33 24 932, DE-A-33 31 743, DE-A-33 40 376, EP-A-27 284, US-A-4 080 211 beschrieben. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden.

Besonders gut geeignete hochmolekulare Farbkuppler sind erfindungsgemäße Verbindungen, in denen Q ein Farbkupplerrest ist.

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

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

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

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

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

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

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

Jede der unterschiedlich sensibilisierten, lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Dabei sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger häufig näher angeordnet als grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen grünempfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten eine nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet.

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

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

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 entfernt angeordnet sein als die Teilschicht mit geringerer Empfindlichkeit. Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung können zueinander benachbart oder durch andere Schichten, z.B. durch Schichten anderer spektraler Sensibilisierung getrennt sein. So können z.B. alle hochempfindlichen und alle niedrigempfindlichen Schichten jeweils zu einem Schichtpaket zusammengefaßt sein (DE-A-19 58 709, DE-A-25 30 645, DE-A-26 22 922).

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

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

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

Unter den aufgeführten Klassen gibt es langsam wirkende und schnell wirkende Härtungsmittel sowie sogenannte Soforthärter, die besonders vorteilhaft sind. Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beug, spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Naßschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wäßrigen

Verarbeitung des Films verstanden (Photogr. Sci., Eng. 8 (1964), 275; Photogr. Sci. Eng. (1972), 449).

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

Farbfotografische Negativmaterialien werden üblicherweise durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Wässern oder durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Stabilisieren ohne nachfolgende Wässerung verarbeitet, wobei Bleichen und Fixieren zu einem Verarbeitungsschritt zusammengefaßt sein können. Als 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-(N-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.

Nach der Farbentwicklung kann ein saures Stoppbad oder eine Wässerung folgen.

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.

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

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

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

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

Beispiel 1

Emulsion 1 (EM 1)

In einem 10 l-Reaktionskessel wurde eine wäßrige Lösung aus 30 g inerter Knochengelatine und 40 g KBr in 3 l Wasser vorgelegt. Dieser Vorlage wurden bei einer Temperatur von 75 °C 1500 ml einer 2/3 molaren Silbernitratlösung und 1500 ml einer Halogenidlösung die 1/8 molar an Iodid und 1 molar an Bromid mit jeweils konstanter Dosierung über einen Zeitraum von 30 min zugeführt. Nach einer Pause von 10 min wurden weitere 1800 ml einer 0,5 molaren wäßrigen AgNO₃-Lösung und 1800 ml einer 0,55 molaren Ammoniumbromidlösung über einen Zeitraum von 30 min mit konstanter Dosierung bei 75 °C zugeführt.

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

Die so erhaltene Emulsion hatte einen mittleren Korndurchmesser von 0,9 µm und einen Iodidgehalt von 9,9 Mol-%.

Der Anteil von tafelförmigen Kristallen an der Gesamtprojektionsfläche betrug nach elektronenmikroskopischen Aufnahmen ca. 25 %. Das durchschnittliche Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle lag bei 3,5. EM1 ist eine Vergleichsemulsion.

EM 2 (erfindungsgemäß)

EM 2 wurde wie EM 1 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 0,34 g des Copolymer 1 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 55 % und das mittlere

Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle 6.

EM 3 (erfindungsgemäß)

5 EM 3 wurde wie EM 1 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 1,36 g des Copolymer 1 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 78 % und das mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle 10.

EM 4 (erfindungsgemäß)

10 EM 4 wurde wie EM 1 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 3,4 g des Copolymer 1 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 85 % und das mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle >15.

15 EM 5 (Vergleich)

EM 5 wurde wie EM 1 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 0,17 g der Verbindung PVP K30 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 65 % und das mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle 7.

20

EM 6 (Vergleich)

EM 6 wurde wie EM 1 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 0,68 g der Verbindung PVP K30 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 80 % und das mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle 9.

25

EM 7 (Vergleich)

EM 7 wurde wie EM 1 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 1,7 g der Verbindung PVP K30 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 87 % und das mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle 17.

30

PVP K30 ist ein Polyvinylpyrrolidon mit $M_w \sim 30.000$.

EM 8 (erfindungsgemäß)

35

EM 8 wurde wie EM 1 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 0,34 g des Copolymers 13 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 45 % und das mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle 5.

40 EM 9 (erfindungsgemäß)

EM 9 wurde wie EM 1 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 1,36 g des Copolymers 13 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 72 % und das mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle 11.

45

EM 10 (erfindungsgemäß)

EM 10 wurde wie EM 1 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 3,4 g des Copolymers 13 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 78 % und das mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle >12.

50

EM 11 (Vergleich)

EM 11 wurde wie EM 1 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 0,34 g des Vergleichspolymers VP 1 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 55 % und das mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle 6,5.

55

EM 12 (Vergleich)

EM 12 wurde wie EM 1 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 1,36 g des Vergleichspolymers VP 1 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 73 % und das mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle 8.

EM 13 (Vergleich)

EM 13 wurde wie EM 1 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 3,4 g des Vergleichspolymers VP 1 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 82 % und das mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle 15.

Vergleichspolymer VP 1 wird hergestellt durch Polymerisation von Vinylpyrrolidon in Gelatinelösung. Das Gewichtsverhältnis PVA:Gelatine ist 1,0.

Emulsion 14 (EM 14)

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

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

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

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

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

Der Anteil von tafelförmigen Kristallen an der Gesamtprojektionsfläche betrug nach elektronenmikroskopischen Aufnahmen ca. 35 %. Das durchschnittliche Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle lag bei 4. EM 14 ist eine Vergleichsemulsion.

EM 15 (erfindungsgemäß)

EM 15 wurde wie EM 14 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 0,34 g des Copolymers 1 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 68 % und das mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle 7,5.

EM 16 (erfindungsgemäß)

EM 16 wurde wie EM 14 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 1,36 g des Copolymers 1 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 84 % und das mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle 14.

EM 17 (erfindungsgemäß)

EM 17 wurde wie EM 14 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 3,4 g des Copolymers 1 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 92 % und das mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle 18.

EM 18 (Vergleich)

EM 18 wurde wie EM 14 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 0,17 g der Verbindung PVP K30 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 73 % und das mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle 8.

EM 19 (Vergleich)

EM 19 wurde wie EM 14 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 0,68 g der Verbindung PVP K30 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 87 %
 5 und das mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle 16.

EM 20 (Vergleich)

EM 20 wurde wie EM 14 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 1,7 g der Verbindung PVP K30 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 94 % und das
 10 mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle 21.

EM 21 (erfindungsgemäß)

EM 21 wurde wie EM 14 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 0,34 g des Copolymers 3 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 55 % und
 15 das mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle 6.

EM 22 (erfindungsgemäß)

EM 22 wurde wie EM 14 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 1,36 g des Copolymers 3 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 78 % und
 20 das mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle 11.

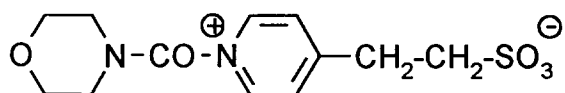
EM 23 (erfindungsgemäß)

EM 23 wurde wie EM 14 hergestellt mit der Änderung, daß die Vorlage zusätzlich 3,4 g des Copolymers 3 enthielt. Der Anteil tafelförmiger Kristalle an der Gesamtprojektionsfläche betrug 80 % und
 das mittlere Aspektverhältnis der tafelförmigen Kristalle 14.

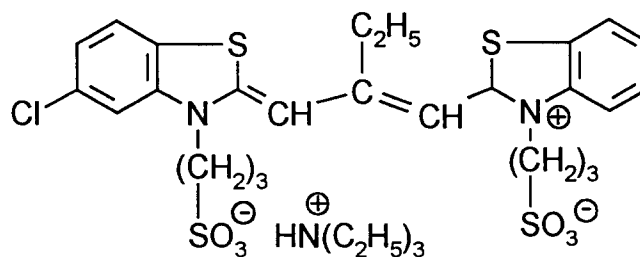
Die Emulsionen EM 1 bis EM 23 wurden mit Gold- und Schwefelverbindungen bis zum optimalen Empfindlichkeits-Schleier-Verhältnis gereift, mit 5 mmol 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pro Mol AgNO₃ stabilisiert und mit dem Rotsensibilisator S 1 spektral sensibilisiert. Sodann wurden die nachfolgenden Schichtautbauten 1 bis 4 hergestellt, die sich lediglich in der Art der eingesetzten Emulsion unterschieden. Es wurden die optimale Sensibilisatorbelegung, der Schleier, die relative Rotempfindlichkeit und die
 35 relative Blauempfindlichkeit geprüft, wobei die optimale Sensibilisatorbelegung diejenige ist, mit der die höchste Rotempfindlichkeit erzielt wird. Der Träger war Cellulosetriacetat; die Mengen beziehen sich auf 1 m².

40	Schicht 1	(Antihaloschicht)
		Schwarzes kolloidales Silbersol aus 0,4 g Ag und 3,0 g Gelatine
	Schicht 2	(Zwischenschicht)
		0,5 g Gelatine
45	Schicht 3	(Rotempfindliche Schicht)
		rotsensibilisierte Emulsion gemäß Tabelle 3 aus 5,1 g AgNO ₃ 6,0 g Gelatine 2,4 g Blaugrünkuppler BG 1
	Schicht 4	(Zwischenschicht)
50		1,0 g Gelatine
	Schicht 5	(Härtungsschicht)
		0,24 g Gelatine 0,3 g Härtungsmittel der Formel

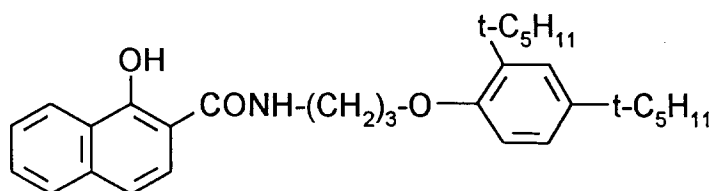
55



Rotsensibilisator S 1:



Blaugrünekuppler BG 1:



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

Entwickler

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

Die weitere Verarbeitung umfaßt die folgenden Bäder:

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

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

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

5

10

15

20

25

30

35

40

Emulsion	optimale Belegung mit Rotsensibilisator S1 $\mu\text{mol/mol AgNO}_3$	relative Rot- empfindlich- keit	relative Blau- empfindlich- keit	Schleier	Anteil tafelförmige Kristalle aus der Gesamt- projektionsfläche (%)	Aspekt- verhältnis
EM 1	240	100	100	26	25	3,5
EM 2	260	115	105	26	55	6
EM 3	280	125	98	27	78	10
EM 4	240	105	98	25	85	14
EM 5	210	95	100	23	65	7
EM 6	190	80	95	19	80	9
EM 7	120	75	85	15	87	17
EM 8	240	105	100	25	45	5
EM 9	250	120	105	25	72	11
EM 10	220	98	95	24	78	12
EM 11	200	98	100	22	55	6,5
EM 12	180	90	100	20	73	8
EM 13	130	70	90	18	82	15
EM 14	280	100	100	23	35	4
EM 15	300	120	105	24	68	7,5
EM 16	330	130	100	25	84	14
EM 17	280	105	100	21	92	18
EM 18	210	98	95	20	73	8
EM 19	180	85	98	18	87	16
EM 20	150	70	90	16	94	21
EM 21	290	100	98	20	55	6
EM 22	300	105	98	19	78	11
EM 23	260	100	100	17	80	14

Es zeigt sich, daß mit allen verwendeten Zusätzen sowohl der Anteil tafelförmiger Kristalle wie auch das Aspektverhältnis deutlich steigen.

Die Werte der Empfindlichkeit der EM 2 bis EM 13 sind auf EM 1 (gleich 100), die Werte der Empfindlichkeit von EM 15 bis EM 23 auf EM 14 (gleich 100) bezogen.

Tabelle 3 zeigt aber, daß eine für den fotografischen Einsatz verwendbare spektrale Sensibilisierbarkeit nur die mit den patentgemäßen Verbindungen hergestellten Emulsionen besitzen. Die Vergleichsverbindungen verhindern eine wirksame spektrale Sensibilisierung.

50

Beispiel 2

Im US-PS 4 714 671 sind Weichmacherlatices mit und ohne core/shell Struktur angegeben. Diese Copolymere zeigen gute Weichmachereigenschaften, sind aber bei Zusatz von Elektrolyten oder Lösungsmitteln wie Aceton instabil. Die erfindungsgemäßen Copolymere 15, 16, 20, 21 weisen eine vergleichbare Monomierzusammensetzung auf und enthalten zusätzlich die erfindungsgemäßen Peptidmonomere. Wie die folgende Tabelle 4 zeigt sind die erfindungsgemäßen Copolymere gegen die genannten Zusätze wesentlich stabiler.

Zur Prüfung der Stabilität geht man so vor, daß man zu 100 ml des Latex in einem 250 ml Becherglas, 0,5 ml der Elektrolytlösung oder 100 ml Aceton unter Rühren zutropft und anschließend die Latexstabilität beurteilt.

Die Vergleichspolymere 15A, 16A, 20A und 21A wurden wie die erfindungsgemäßen Copolymere 15, 16, 20 und 21 hergestellt, aber ohne Verwendung der Peptidmonomere 2 und 3.

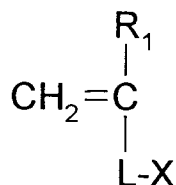
Tabelle 4

Copolymer	Elektrolytzusatz (10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	Acetonzusatz	Stabilität ¹⁾
15	CaCl ₂	-	+
15	NaOH	-	+
15	-	+	+
15 A	CaCl ₂	-	--
15 A	NaOH	-	--
15 A	-	+	--
16	CaCl ₂	-	+
16	NaOH	-	+
16	-	+	+
16 A	CaCl ₂	-	--
16 A	NaOH	-	--
16 A	-	+	--
20	CaCl ₂	-	+
20	NaOH	-	+
20	-	+	+
20 A	CaCl ₂	-	--
20 A	NaOH	-	--
20 A	-	+	--
21	CaCl ₂	-	+
21	NaOH	-	+
21	-	+	+
21 A	CaCl ₂	-	--
21 A	NaOH	-	--
21 A	-	+	--

- 1) -- Latex flockt aus
 - Teilchenvergrößerung
 + Latex bleibt stabil

Patentansprüche

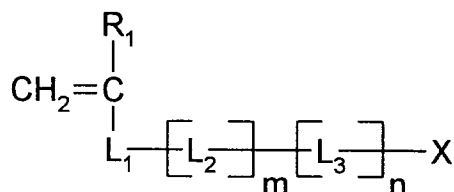
1. Fotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidschicht, dadurch gekennzeichnet, daß es wenigstens ein Copolymerisat mit Polypeptidsegmenten enthält, wobei die Polypeptidsegmente sich von Polypeptiden mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 2000 bis 40000 ableiten.
2. Fotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat durch Reaktion eines Polypeptids mit einem Reaktivmonomer und anschließende Copolymerisation des entstandenen Peptidmonomers mit wenigstens einem anderen Comonomer erhalten wird.
3. Fotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es das Copolymerisat mit Polypeptidsegmenten in einer Menge von 0,5 mg bis 5 g/m² enthält.
4. Fotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es das Copolymerisat mit Polypeptidsegmenten in einer Menge von 2,5 mg bis 1 g/m² enthält.
5. Fotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polypeptid aus Kollagen oder Gelatine durch hydrolytischen oder enzymatischen Abbau gewonnen wird.
6. Fotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsmonomer der Formel



entspricht, worin

- R_1 H, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen oder Halogen, insbesondere Cl,
 L eine chemische Bindung oder ein zweiwertiges Brückenglied und
 X eine reaktive Gruppe bedeuten.

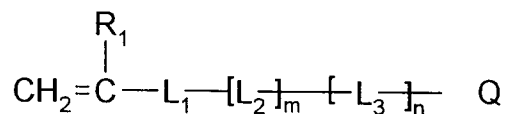
7. Fotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktivmonomer der Formel



entspricht, worin R_1 und X die in Anspruch 6 angegebene Bedeutung haben,

- L_1 eine -CO-, -COO-, -CONH- oder eine Phenylengruppe,
 L_2 eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder Arylengruppe mit 6 bis 20 C-Atomen,
 L_3 eine -COO-, -OCO-, -CONH-, -NH-CO-O-, -NHCO-, -SO₂NH-, -NHSO₂-, -SO₂-Gruppe oder -O-
 m 0 oder 1
 n für den Fall, daß m 0 ist, ebenfalls 0, ansonsten 0 oder 1 ist.

8. Fotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Comonomer der Formel



entspricht, worin

R₁, L₁, L₂, L₃, m und n die in Anspruch 5 bzw. 6 angegebene Bedeutung besitzen und
Q eine mit -NH₂, -COOH oder -OH nicht reagierende Gruppe oder eine fotografisch nützliche Gruppe ist.

9. Fotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer mit Polypeptidsegmenten aus 1 bis 60 Gew.-% an Resten, die sich vom Peptidmonomer und 40 bis 99 Gew.-% an Resten, die sich von Comonomeren ableiten, besteht.