



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: G 03 C

1/84

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

11

630 732

21 Gesuchsnummer: 15956/77

73 Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

22 Anmeldungsdatum: 23.12.1977

24 Patent erteilt: 30.06.1982

45 Patentschrift
veröffentlicht: 30.06.1982

72 Erfinder:
Paul Tschopp, Düringen

54 Photographisches lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial mit mindestens einer farbstoffhaltigen Rückschicht.

57 Photographisches Silberhalogenidmaterial, das auf einem Träger mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens eine weitere Schicht mit einem wasserlöslichen sauren Farbstoff, einem mit einem Härter vernetzten kolloidalen Bindemittel und einem wasserunlöslichen Polymer enthält.

Die verwendeten Härter besitzen eine gute Beizwirkung für saure Farbstoffe; mit hydrophilen Kolloiden und Latices sind die Härter gut verträglich, und es kommt zu keinen Ausfällungen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Photographisches lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial, das auf einem photographischen Träger mindestens eine photographische Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens eine gefärbte, silberhalogenidfreie Schicht enthält, dadurch gekennzeichnet, dass diese Schicht

(1) mindestens einen wasserlöslichen, saure Gruppen enthaltenden organischen Farbstoff, ein mit einem

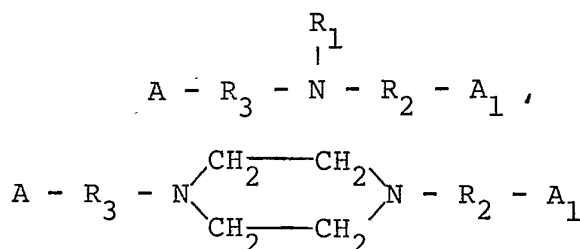
(2) Härtungsmittel, das 2 oder 3 reaktive, zur Reaktion mit dem Bindemittel befähigte Gruppen und mindestens eine tertiäre Aminogruppe, die gegebenenfalls Teil der reaktiven Gruppen ist, aufweist, vernetztes

(3) kolloidales Bindemittel und

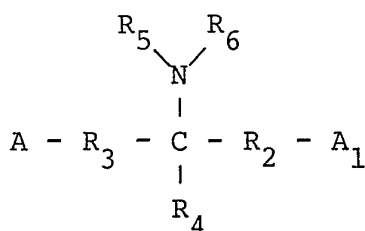
(4) ein wasserunlösliches Polymer enthält.

2. Photographisches lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der organische wasserlösliche Farbstoff ein Oxonol-, Styryl- oder Triphenylmethanfarbstoff ist.

3. Photographisches lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Härtungsmittel der Formel



oder



entsprechen, worin R₁ Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert mit Aryl, Alkoxy, Acylamino, Sulfonylamino, Aryloxy, Cyano oder Dialkylamino, Aryl, gegebenenfalls substituiert mit Alkyl, Alkoxy, Acylamino, Sulfonylamino, Halogen, Hydroxy, Cyano oder Dialkylamino, Cycloalkyl, -R₂A₁ oder -R₃A₁ ist, R₂ und R₃ Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind, R₄ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Aryl ist, R₅ und R₆ Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, -R₂A₁ oder -R₃A₁ sind oder R₅ und R₆ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6gliedrigen, gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden heterocyclischen Ring bilden und A und A₁ die Methansulfonsäuregruppe, Epoxygruppe, die Vinylsulfonylgruppe, die Aldehydgruppe oder Gruppen von Aldehyd-Bisulfidaddukten, Acetal- oder Anilgruppen oder die N-Acryloylharnstoff-, N-(β-Chlorpropionyl)-harnstoff- oder Aziridinygruppe sind.

4. Photographisches lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als kolloidales Bindemittel Gelatine, Geltinoderivate, Methylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol oder deren Gemische verwendet.

5. Photographisches lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserunlösliche Polymere solche verwendet, die sich von äthylenisch ungesättigten Monomeren ableiten.

6. Photographisches lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymeren eine durchschnittliche Teilchengröße von <1 µm aufweisen.

7. Photographisches lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gefärbte Schicht sich auf der Rückseite des Trägermaterials befindet.

8. Photographisches lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gefärbte Schicht eine Filter- oder Antihaloschicht ist.

9. Verfahren zur Herstellung von photographischem lichtempfindlichem Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man auf den photographischen Träger mindestens eine Giesslösung aufbringt, die

(1) mindestens einen wasserlöslichen, saure Gruppen enthaltenden organischen Farbstoff,

(2) ein Härtungsmittel, das 2 oder 3 reaktive, zur Reaktion mit dem Bindemittel befähigte Gruppen und mindestens eine tertiäre Aminogruppe, die gegebenenfalls Teil der reaktiven Gruppen ist, aufweist,

(3) ein vernetzbares wasserlösliches kolloidales Bindemittel und

(4) ein wasserunlösliches Polymer enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Giesslösung auf die Vorder- und/oder Rückseite des Trägermaterials aufbringt.

Es ist bekannt, in gewisse Schichten von lichtempfindlichen Silberhalogenid enthaltenden Materialien, Farbstoffe einzuarbeiten, deren Aufgabe es ist, das für die Bildaufzeichnung unerwünschte Licht zu absorbieren und dadurch die Bildschärfe zu verbessern (Filterschichten, Antihaloschichten).

Diese Schichten können sich auf der gleichen Seite des Trägermaterials wie die lichtempfindlichen Silberhalogenid enthaltenden Schichten befinden oder als Rückschichten ausgebildet sein. Rückschichten oder Rückseitenschichten befinden sich auf der Rückseite eines photographischen Trägers, der auf der Vorderseite die photographischen (lichtempfindlichen) Emulsionsschichten enthält. Antihalorückschichten können gegebenenfalls zusätzlich zur Verhinderung der Rollentendenz und der Aufladung des photographischen Materials beitragen.

In der Regel werden wasserlösliche, diffundierende und während der Verarbeitung auswaschbare und/oder bleichbare Farbstoffe in diesen Schichten verwendet, da das Material nach der Verarbeitung keine unerwünschte Färbung mehr aufweisen darf. Diese Farbstoffe haben jedoch den Nachteil, dass sie bei einem länger dauernden Kontakt der gefärbten Rückschicht mit der lichtempfindlichen Schicht, wie er bei der Lagerung solcher Materialien üblich ist, lokal in die lichtempfindliche Schicht eindiffundieren und dort die photographische Empfindlichkeit beeinflussen können. Dies führt zu unerwünschter Fleckigkeit des verarbeiteten Materials (vgl. z. B. DE-OS 2 517 143).

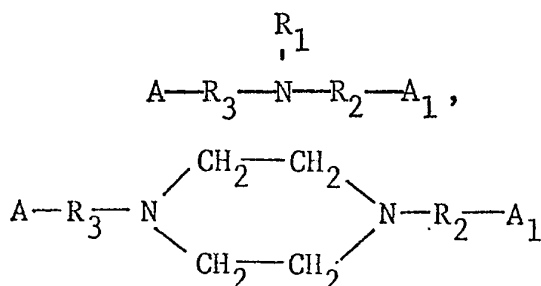
Um diesen Nachteil zu überwinden, wurde bisher üblicherweise der farbstoffhaltigen Schicht ein sogenanntes Beizmittel zugesetzt, das mit den Farbstoffen, insbesondere sauren Farbstoffen einen diffusionsfesten Komplex bildet. Als Beizmittel wurden Verbindungen verwendet, die eine oder mehrere primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, quarternäre Ammonium- oder Phosphoniumgruppen oder Guanidino-Gruppen enthielten. Unter den üblichen Bedingungen (pH-Wert 4 bis 8) liegen diese Gruppen grösstenteils in kationi-

tungsmittel für kolloidale Bindemittel beschrieben, die zu einer mechanischen Verfestigung der Bindemittel führen und die ausserdem den mit ihnen vernetzten (gehärteten) Bindemittelschichten eines photographischen lichtempfindlichen Silberhalogenidmaterials eine beizende Wirkung für die in diesen Schichten vorhandenen sauren Farbstoffe verleihen.

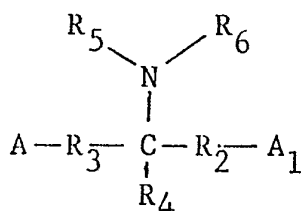
Geeignet sind solche Härtungsmittel, die neben einer guten Wasserlöslichkeit eine gute Härterwirkung im pH-Wertbereich von 4 bis 7 aufweisen, da die ebenfalls erwünschte Beizwirkung praktisch nur bei pH-Werten von kleiner als 7 erreicht werden kann.

Härtungsmittel dieser Art sind z. B. aus den folgenden Patentschriften bekannt: Französische Patentschriften 871 377, 1 196 359 und 1 270 785; US-Patentschriften 2 615 889, 3 102 112, 3 408 198, 3 490 911 und 3 977 881 sowie Deutsche Offenlegungsschrift 2 514 425.

Besonders geeignete Härtungsmittel entsprechen der Formel



oder



worin R₁ Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert mit Aryl, Alkoxy, Acylamino, Sulfonylamino, Aryloxy, Cyano oder Dialkylamino, Aryl, gegebenenfalls substituiert mit Alkyl, Alkoxy, Acylamino, Sulfonylamino, Halogen, Hydroxy, Cyano oder Dialkylamino, Cycloalkyl, -R₂A₁ oder -R₃A ist, R₂ und R₃ Alkylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind, R₄ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Aryl ist, R₅ und R₆ Aryl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, -R₂A₁ oder -R₃A sind oder R₅ und R₆ zusammen mit dem Stickstoffatom, an dem sie gebunden sind, einen 5- oder 6gliedrigen, gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden heterocyclischen Ring bilden und A und A₁ die Methansulfonsäuregruppe, Epoxygruppen, die Vinylsulfonylgruppe, die Aldehydgruppe oder Gruppen von Aldehyd-Bisulfidaddukten, Acetal oder Anilgruppen oder die N-Acryloylharnstoff-, N-(β-Chlorpropionyl)-harnstoff- oder Aziridinylgruppe sind.

Der Substituent R₁ ist Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei Alkyl sowohl geradkettig als auch verzweigt sein kann, wie z. B. Methyl, Äthyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Amyl, iso-Amyl und tert.-Amyl. Als Substituenten an diesen Alkylresten können Aryl, insbesondere Phenyl, Alkoxy, z. B. mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (Methoxy, Äthoxy, Propoxy oder Butoxy), Acylamino, insbesondere mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen im Acylteil und vorzugsweise Acetylamin (CH₃CONH-), Sulfonylamino (-SO₂NH₂), Aryloxy, insbesondere Phenoxy, Cyano oder Dialkylamino infrage kommen, worin Alkyl je 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten kann, wie z. B. Dimethyl-, Diäthyl-, Dipropyl- oder Dibutylamino oder

auch Dialkylaminoreste mit zwei verschiedenen Alkylresten am Stickstoffatom; R₁ ist ferner Aryl, insbesondere Phenyl, wobei als Substituenten am Aryl Alkyl (C₁-C₄), Alkoxy (C₁-C₄), Acylamino mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen im Acylteil, vorzugsweise Acetylamin, Sulfonylamino (-SO₂NH₂), Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Hydroxy, Cyano oder Dialkylamino z. B. mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkylrest geeignet sind; R₁ ist ebenfalls Cycloalkyl mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Cyclopentyl und Cyclohexyl; R₁ stellt ausserdem die Gruppierungen -R₂A und -R₃A dar, worin R₂ und R₃ geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen sind, z. B. -CH₂- oder -(CH₂)₆- und entsprechende isomere Gruppierungen. Die Bedeutungen für A und A₁ werden weiter unten angegeben.

Der Substituent R₄ ist Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei geradkettige und verzweigte Alkylreste infrage kommen, und Aryl, insbesondere Phenyl, das gegebenenfalls substituiert sein kann z. B. mit Alkyl (C₁-C₄).

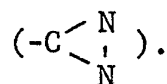
Die Substituenten R₅ und R₆ können gleich oder voneinander verschieden sein und sind Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkylreste geradkettig oder verzweigt sein können. Ferner haben R₅ und R₆ die Bedeutung -R₂A₁ oder -R₃A oder sie bilden zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6gliedrigen gegebenenfalls weitere Heteroatome, wie z. B. Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel, enthaltenden heterocyclischen Ring. Bevorzugt sind die gesättigten Ringe wie z. B. Piperidin, Piperazin, Pyrrolidin, Morpholin oder Thiomorpholin.

Die Symbole A und A₁ stellen die Reaktivgruppierungen der Härtungsmittel dar. In Betracht kommen die Methansulfonsäuregruppe (CH₃SO₃-), Epoxygruppen, insbesondere 1,2-Äthylenoxy- oder 1,2-Propylenoxygruppen, die Vinylsulfonylgruppe (CH₂=CHSO₂-), die Aldehydgruppe oder Gruppen von Aldehydbisulfidaddukten, Acetal-

(-HC<OR) oder Anilgruppen (-N=C<R);

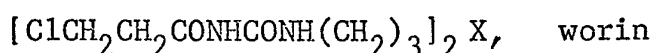
ferner die N-Acryloylharnstoff-

(CH₂=CHCONHCONH-), die N-(β-Chlorpropionyl)-harnstoff-(Cl-CH₂CH₂CONHCONH-) und die Aziridinylgruppe



Bevorzugt sind nun Härtungsmittel der Formeln (1), (2) und (3) in denen R₁ Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist, R₂ und R₃ Alkylen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, R₄ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist, R₅ und R₆ Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, -R₂A₁ oder -R₃A sind oder R₅ und R₆ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6gliedrigen, gegebenenfalls Sauerstoff-, Schwefel- oder weitere Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischen Ring bilden und A und A₁ die Methansulfonsäuregruppe, Epoxygruppe, die Vinylsulfonylgruppe, die Aldehydgruppe oder Gruppen von Aldehyd-Bisulfidaddukten, die N-Acryloylharnstoff- oder N-(β-Chlorpropionyl)-harnstoffgruppe sind.

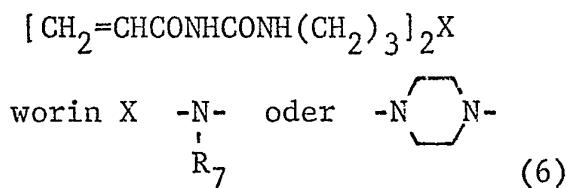
Besonders wertvoll sind die Härtungsmittel der Formel



X -N- oder -N- und R₇ Alkyl.

(5)

mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist und der Formel



und R_7 Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist.

Beispiele für bevorzugte kolloidale Bindemittel sind Gelatine, Gelatinederivate, Methylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol oder deren Gemische.

Als schichtbildendes kolloidales Bindemittel eignet sich vor allem Gelatine. Gelatine kann nach verschiedenen Verfahren gewonnen werden. Üblicherweise wird sie durch alkalischen oder sauren Abbau von Haut- oder Knochenkollagen hergestellt, wobei je nach Art der Herstellung Gelatinen mit verschiedenen Eigenschaften erhalten werden. So wird z. B. der isoelektrische Punkt wesentlich durch die Art des Abbaus beeinflusst. Es hat sich gezeigt, dass Gelatinen mit einem isoelektrischen Punkt über 7, wie sie im allgemeinen bei einem sauren Abbau anfallen, erfindungsgemäss besonders geeignet sind, da sie selbst eine gewisse beizende Wirkung ausüben.

Daneben können auch Gelatinen mit niedrigem isoelektrischem Punkt und andere hydrophile, mit dem Härtungsmittel vernetzbare Kolloide verwendet werden. Ferner können Kombinationen von Gelatinen mit verschiedenem isoelektrischem Punkt oder von Gelatine mit anderen hydrophilen Kolloiden verwendet werden.

Die Gelatine kann teilweise oder vollständig durch ein sogenanntes Gelatinederivat, das durch Umsetzung oder Modifikation der funktionellen Amino-, Imino-, Hydroxy- oder Carboxygruppen im Gelatinemolekül mit einer reaktiven Verbindung erhalten werden kann oder durch eine Pfropfgelatineverbindung ersetzt werden, wie sie durch Pfropfen einer anderen Polymerkette auf das Gelatinemolekül erhalten werden.

Geeignete Beispiele für Verbindungen, die zur Herstellung der Gelatinederivate verwendet werden können, sind z. B. Isocyanate, Säurechloride und Säureanhydride (US-Patentschrift 2 614 928), Vinylsulfone (US-Patentschrift 3 132 945, 3 186 846) und Polyalkylenoxide (US-Patentschrift 3 312 553).

Es können eine Vielzahl von Polymeren oder Copolymeren zum Aufpfropfen auf Gelatine verwendet werden, wie z. B. Polymere und Copolymere aus Vinylmonomeren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure oder ihren Derivaten, z. B. Estern, Amiden oder Nitrilen oder aus Styrol.

Die als Komponente (4) eingesetzten wasserunlöslichen Polymeren, die in Form sehr kleiner Teilchen, (Latices) z. B. in der Regel für den erfindungsgemässen Zweck durchschnittlich kleiner als 1 μm , vorzugsweise kleiner als 0,5 μm sein sollen, werden im allgemeinen durch Emulsionspolymerisation von geeigneten, insbesondere von äthylenisch ungesättigten Monomeren hergestellt. Die erfindungsgemäss verwendeten Polymeren sollen keine oder nur eine geringe Quellung in Wasser aufweisen und einen Brechungsindex haben, der demjenigen der getrockneten Gelatine möglichst nahe kommt. Ausserdem sollen sie leicht herstellbar und billig sein.

Solche Homo- und Copolymeren sind aus der Vielzahl von Publikationen bekannt, z. B. aus den Deutschen Offenlegungsschriften 2 040 875, 2 048 455, 2 218 218, 2 219 004, 2 329 142, 2 357 853, 2 421 859, 2 423 826 und 2 515 379, den französischen Patentschriften 1 234 458 und 1 364 027, den britischen Patentschriften 1 053 043, 1 348 815 und 1 399 484 sowie den US-Patentschriften 2 376 005, 2 852 386, 2 865 753, 3 488 708, 3 508 925 und 3 867 152.

Bevorzugt sind solche Polymere, die sich von Vinyl-, Acryl-, Dien- oder Styrolverbindungen oder Gemischen dieser Verbindungen ableiten, insbesondere von Acryl- oder Methacrylsäure und deren Salzen, Estern und Amiden, von mehrbasischen, ungesättigten Säuren mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, von Acrylnitril, von Vinylestern mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen im Acylrest, von Vinylhalogeniden, von Butadien oder substituierten Butadienen oder von Styrol und substituierten Styrolen oder Gemischen dieser Monomeren.

Zur Herstellung der Homo- und Copolymeren kann man Acryl- und Methacrylsäure als freie Säuren oder als z. B. Alkali- oder Erdalkalisalze, insbesondere als Natrium-, Kalium-, Magnesium, Calcium- oder Strontiumsalze einsetzen. Als Ester dieser Säuren können Alkylester mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Octyl-, 2-Äthylhexyl-, Decyl- oder Dodecylester verwendet werden. Ferner können auch Ester ungesättigter Alkohole, wie Allyl(meth)acrylat, Hydroxyalkylester mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2-Hydroxyäthyl(meth)acrylat und Alkoxyalkylester mit je 2 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkyl- und Alkoxyteil, insbesondere 2-Äthoxyäthyl(meth)acrylat, infrage kommen.

Als Amide sind neben Acryl- und Methacrylamid, die N-substituierten bzw. die N,N-disubstituierten (Meth)acrylamide geeignet.

Als Substituenten am Stickstoffatom dieser Amide sind neben Alkyl mit z. B. 1 bis 10 Kohlenstoffatomen auch Hydroxyalkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen möglich.

Die mehrbasischen ungesättigten Säuren mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, die zur Herstellung der wasserunlöslichen Homo- und Copolymeren geeignet sind, sind beispielsweise Malein-, Fumar-, Itakon-, Mesacon-, Citracon-, Methylenmalon- oder Aconitsäure.

Ferner kann Acrylnitril als Monomer eingesetzt werden. Weitere geeignete Monomere sind Vinylester mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen im Acylteil, beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat oder Vinylaurat, Vinylhalogenide, wie Vinylfluorid, Vinylchlorid, Vinylidenfluorid oder Vinylidenchlorid, Butadien, substituierte Butadiene, wie beispielsweise 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren) oder 2-Chlor-1,3-butadien (Chloropren), Styrol oder substituierte Styrole wie Methylstyrol, Dimethylstyrol, Äthylstyrol, Chlorstyrol, 2,4-Dichlorstyrol, 2,5-Dichlorstyrol und Divinylbenzol, ferner α -Methylstyrol.

Besonders geeignete Polymere der Komponente (4) leiten sich von Acryl- oder Methacrylsäure, deren Alkylestern mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, deren Hydroxyalkylestern mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, von Acrylnitril, von Vinylestern mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen im Acylteil von Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, Butadien, Styrol oder Gemischen dieser Monomeren ab.

Homo- oder Copolymere von Acryl- und Methacrylsäure, deren Alkylestern mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Vinylazetat, Styrol oder Isopren sind besonders bevorzugt.

Die Herstellung dieser Polymeren erfolgt in der Regel nach den bekannten Methoden der Emulsionspolymerisation bei Temperaturen von z. B. 20 bis 100 °C, in Gegenwart von radikalbildenden Polymerisationskatalysatoren (Persulfate, Azoverbindungen) und gegebenenfalls unter Druck. Die Polymerisation liefert in der Regel einen Latex von 20 bis 55 Gewichtsprozent Feststoffgehalt.

Die Herstellung des erfindungsgemässen photographischen Materials erfolgt nach bekannten Methoden durch Auftragen der verschiedenen Schichten auf ein geeignetes Trägermaterial.

Die für die Herstellung der gefärbten Schichten (Filterschichten bzw. Antihaloschichten auf der Vorder- und Rückseite des Trägermaterials) verwendeten Giesslösungen enthal-

ten vorzugsweise 2–80 mg/l von jedem vorhandenen wasserlöslichen, saure Gruppen enthaltenden Farbstoff, 0,1–10 g/l Härtungsmittel, 30–100 g/l des kolloidalen Bindemittels, 6–40 g/l des wasserunlöslichen Polymeren sowie gegebenenfalls weitere übliche Bestandteile.

Die Menge des Farbstoffs in den gefärbten Schichten kann je nach gewünschter Absorptionsdichte im Bereich von 10 mg bis 2 g pro m² liegen. Das Verhältnis von vernetztem kolloidalem Bindemittel zu wasserunlöslichem Polymer kann etwa 1:10 bis 1:1 betragen. Die Dicke der gefärbten Schichten beträgt im allgemeinen etwa 1 µm, kann aber auch geringer oder grösser sein.

Als Trägermaterialien für das erfindungsgemässe photographische Material können Glasplatten und Filme aus synthetischen Polymeren, wie Polyalkyl-(meth)-acrylaten, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polycarbonaten, Polyester, z. B. Polyäthylenterephthalat, Polyamiden oder halbsynthetischen Polymeren, wie Celluloseacetat, Cellulosenitrat oder Celluloseacetatbutyrat, beschichtete Papiere und andere transparente und opake Träger infrage kommen.

Die gefärbten Schichten gemäss der vorliegenden Erfindung können ausser den genannten Farbstoffen andere bekannte Farbstoffe oder Pigmente enthalten, sofern diese das Verhalten der Schichten nicht nachteilig beeinflussen.

Weitere Zusätze können z. B. Antistatik, Mattierungsmittel oder oberflächenaktive Hilfsmittel sein.

Die gefärbten Filter- bzw. Antihaloschichten können aus einer einzigen oder auch mehreren Schichten bestehen.

Die Zusammensetzung jeder Schicht z. B. bezüglich der Art und der Menge der Farbstoffe, des Bindemittels und des wasserunlöslichen Polymers sowie der übrigen Zusätze kann stark variieren. Ebenso kann die Dicke der Schichten verschieden sein. Einige dieser Schichten können farblos sein. Beispielsweise kann die gefärbte Schicht als Rückseitenschicht ausgebildet sein, die sich entweder unmittelbar auf dem Träger unter einer oder einer Mehrzahl weiterer Schichten befindet oder sie kann die vom Träger entfernteste Schicht, d. h. die äusserste Schicht sein. Falls drei oder mehr Schichten vorhanden sind, können die gefärbten Schichten auch zwischen den anderen Schichten vorliegen.

Vorzugsweise wird die gefärbte Rückschicht unmittelbar auf die Rückseite des Trägermaterials aufgetragen und eine Deckschicht, welche farblos, gefärbt oder mattiert sein kann, kann dann auf diese Rückschicht aufgezogen werden. Die photographischen Silberhalogenidemulsionen zur Anwendung bei der Herstellung der erfindungsgemässen photographischen Materialien können nach verschiedenen bekannten Verfahren hergestellt werden, so dass sich die für die Anwendung der photographischen Materialien geeigneten Eigenschaften ergeben.

So können die Verfahren und Methoden, wie sie beispielsweise in C.E.K. Mees & T.H. James, *The Theory of the Photographic Process*, 3. Auflage, MacMillan Co., New York (1966) oder in P. Glafkides, *Chimie Photographique*, 2. Auflage, Photocinema Paul Montel, Paris (1957) beschrieben, verwendet werden.

Die geeigneten Silberhalogenide sind z. B. Silberchlorid, Silberchloridbromid, Silberbromid, Silberjodidbromid, Silberjodidchloridbromid, wobei der Halogengehalt nicht beschränkt ist.

Die gefärbten Filter- bzw. Antihaloschichten können sich in mehrschichtigen, mehrfarbigen photographischen Materialien befinden, welche mindestens zwei Schichten mit unterschiedlicher spektraler Empfindlichkeit auf einem Träger enthalten, z. B. mindestens eine rot empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grün empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und/oder eine blau empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht. Die Anordnung dieser Schichten kann entsprechend dem Gebrauchszweck beliebig variiert werden. Im allge-

meinen sind Cyan bildende Kuppler in der rot empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, Magenta bildende Kuppler in der grün empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und gelbbildende Kuppler in der blau empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht enthalten. Gegebenenfalls können jedoch diese Kombinationen geändert werden.

Die erfindungsgemässen photographischen lichtempfindlichen Silberhalogenidmaterialien können nach der Belichtung gemäss den üblichen Verarbeitungsverfahren behandelt werden. Zur Herstellung von Farbbildern können z. B. das Negativ-Positiv-Verfahren, das Farbumkehrverfahren oder Verfahren zur Herstellung von Direktpositivbildern verwendet werden.

Die gefärbten Filter- bzw. Antihaloschichten in den erfindungsgemässen photographischen Materialien verhindern in hervorragender Weise die Halation und die Bildung von Lichtschleiern. Sie verursachen keine schädlichen Effekte, wie Desensibilisierung, Schädigung der latenten Bilder, Erhöhung des Schleiers in der oder den photographischen Emulsionsschicht(en), mit der (denen) sie kontaktiert werden. Die in den gefärbten Schichten vorhandenen Farbstoffe bzw. Farbstoffgemische sind durch die Beizwirkung des erfindungsgemäss vernetzten Bindemittels sehr gut fixiert. Andererseits lassen sich die Farbstoffe bei der Verarbeitung des belichteten Materials leicht und rasch entfernen, z. B. durch Herauslösen oder reduktive Entfärbung, so dass diese Materialien auch für Schnellverarbeitungs(entwicklungs)verfahren geeignet sind.

In den nachfolgenden Beispielen werden die folgenden Komponenten (1) bis (4) zur Herstellung von Rückschichten des erfindungsgemässen lichtempfindlichen photographischen Materials verwendet:

Teile sind Gewichtsteile und Prozente sind Gewichtsprozent.

Komponente (1) (Farbstoffe)

Gelb:

1. 1-(p-Sulfophenyl)-3-methyl-4-(isopropylbenzyliden)-pyrazolin-5-on
2. Bis-[1-(p-sulfophenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on(4)]-monomethinoxonol
3. 4-[(3-Äthyl-2(3H)-benzoxazolyliden)-äthyliden]-3-methyl-1-(p-sulfophenyl)-pyrazolin-5-on
4. 2-(2,4-Disulfobenzyliden)-2,3-dihydrobenzo(b)-thiophen-3-on
5. Bis-[1-(m-sulfophenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on(4)]-monomethinoxonol

Orange:

6. 1-(p-Sulfophenyl)-3-methyl-4-(p-dimethylaminobenzyliden)-pyrazolin-5-on
7. 1-(2-Chlor-5-sulfophenyl)-3-methyl-4-(p-dimethylaminobenzyliden)-pyrazolin-5-on

Magenta:

8. C.I. Säureviolett 19 (C.I. = Colour Index)
9. Bis-[1-(p-carboxyphenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on(4)]-trimethinoxonol
10. Bis-[1-n-butyl-3-carboxymethyl-hexahydro-2,4,6-trioxo-pyrimidin-(5)]-trimethinoxonol
11. Bis-[1-(p-sulfophenyl)-3-carboxy-pyrazolin-5-on(4)]-trimethinoxonol
12. Bis-[1-(p-sulfophenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on(4)]-trimethinoxonol
13. Bis-[1-phenyl-3-carboxy-pyrazolin-5-on(4)]-trimethinoxonol

Cyan:

14. Bis-[1-(p-sulfophenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on(4)]-penta-methinoxonol

15. Bis-[1-n-butyl-3-carboxymethyl-hexahydro-2,4,6-trioxo-pyrimidin-(5)]-pentamethinoxonol
 16. Bis-[1-(p-sulfophenyl)-3-carboxy-pyrazolin-5-on-(4)]-pentamethinoxonol
 17. Bis-[1-(2,5-dichlor-4-sulfophenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on-(4)]-pentamethinoxonol

18. 4-[3-Methyl-2(3H)-benzoxazolylden)-butenyliden]-3-methyl-1-(p-sulfophenyl)-pyrazolin-5-on
 19. Bis-(p-diäthylaminophenyl)-3,4-bis-(sulfomethyl)-phenyl-methin
 20. C.I. Acid Green 5 C.I. Nr. 42095
 21. C.I. Acid Blue 22 C.I. Nr. 42755

Komponente (2) (Härtungsmittel)

1.
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ | \\ \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{N} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$$
 (DE-PS 1 547 758)
2.
$$\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH})_2$$
 (BE-PS 663 984)
3.
$$(\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} -$$
 (US-PS 3 409 911)
4.
$$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3$$
 (FR-PS 1 196 359)
5.
$$\left(\text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\diagup} \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} -$$
 (DT-OS 2 514 425)
6.
$$[\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCONH}(\text{CH}_2)_3]_2 - \text{N}(\text{CH}_3)$$
 (DT-OS 2 503 657)
7.
$$[\text{CH}_2=\text{CHCONHCONH}(\text{CH}_2)_3]_2 - \text{N}(\text{CH}_3)$$
 (DT-OS 2 503 657)
8.
$$[\text{CH}_2=\text{CHCONHCONH}(\text{CH}_2)_3]_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} -$$
 (DT-OS 2 503 657)
9.
$$[\text{CH}_2=\text{CHCONHCONH}(\text{CH}_2)_3]_2 - \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5$$
 (US-PS 3 977 881)

Komponente (4)
(wasserunlösliches Polymer, als wässriger Latex)

1. Methylmethacrylat 70%, 2-Äthyl-hexyl-acrylat 30%, Polymergehalt 30%
2. Butylacrylat 50%, Styrol 50%, Polymergehalt 40%
3. Butylacrylat 90%, Methacrylsäure 10%, Polymergehalt 21%
4. Styrol 60%, Isopren 40%, Polymergehalt 44%
5. Methylmethacrylat 100%, Polymergehalt 30%
6. Vinylacetat 90%, 2-Äthyl-hexyl-acrylat 10%, Polymergehalt 35%

Beispiel 1

Es werden Giesslösungen der in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung wie folgt hergestellt:

- 55 Zu 3,5 ml einer 6%igen Lösung einer alkalisch abgebauten Gelatine mit einem isoelektrischen Punkt von etwa 4,8 werden unter gutem Durchmischen nacheinander 0,1 ml einer 8%igen Lösung von Saponin (Netzmittel), 0,17 bis 0,33 ml (je nach Feststoffgehalt, wobei die Giesslösung am Schluss in jedem Fall 68 bis 70 mg Latex enthält) Latex (wasserunlösliches Polymer), 4 ml deionisiertes Wasser, 0,5 ml 1%ige wässrige Farbstofflösung (für den Farbstoff 4 beträgt die Konzentration 2,5%) und 1,2 ml einer 0,025molaren wässrigen Härterlösung zugesetzt und anschliessend der pH-Wert mit Essigsäure auf $5,0 \pm 0,1$ ein-

65 gestellt.
 Die so erhaltenen Giesslösungen werden anschliessend auf Triacetatfolien (substriert, auf Glasplatten) in der Grösse von 13×18 cm vergossen. Anschliessend werden die Proben eine Woche bei 43°C und 69% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert.

Von den Proben werden Streifen abgeschnitten und während 30 Minuten in deionisiertes Wasser von 20 °C eingetaucht.

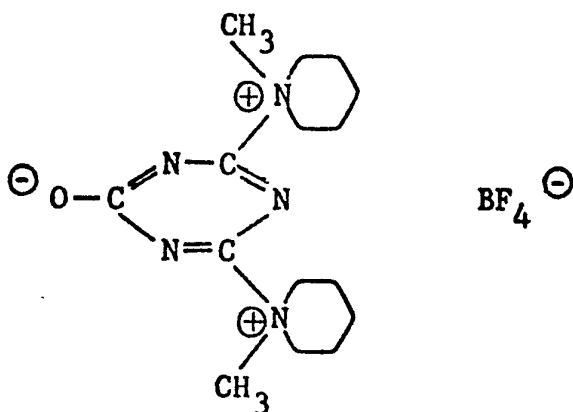
Die Tabelle 1 enthält die dabei ermittelten Dichteabnahmen in Prozent der Dichte vor der Behandlung mit Wasser.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Schichten gemäss der vorliegenden Erfindung eine bedeutend stärker beizende Wirkung aufweisen als die Schichten, die mit einem Härter, der nach der Reaktion mit der Gelatine keine freien Aminogruppen enthält, gehärtet wurden. Der Vergleich zeigt ebenfalls, dass in den Schichten gemäss der vorliegenden Erfindung verschiedene Typen von sauren Farbstoffen sehr gut gebeizt werden können und die beizende Wirkung vom eingesetzten Latex nur unwesentlich beeinflusst wird.

Tabelle 1

Probe Nr.	Farbstoff	Härtungsmittel	Latex	Dichteabnahme nach 30 Minuten in Wasser
1	2	8	5	51%
2		Vergleich		100%
3	3	7	1	27%
4		Vergleich		99%
5	7	8	5	45%
6		Vergleich		98%
7	11	8	5	0%
8		Vergleich		95%
9	16	7	2	0%
10		Vergleich		87%

Der Vergleichshärter entspricht der Formel



Beispiel 2

Es werden Giesslösungen wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt und vergossen, wobei jedoch anstelle einer alkalisch abgebauten Gelatine eine sauer abgebaute Gelatine mit einem isoelektrischen Punkt von etwa 7,8 eingesetzt wird. Anschliessend wird wie in Beispiel 1 angegeben gelagert und nachbehandelt.

Die Tabelle 2 enthält die eingesetzten Komponenten und die beobachteten Dichteabnahmen.

Tabelle 2

Probe Nr.	Farbstoff	Härtungsmittel	Latex	Dichteabnahme nach 30 Minuten in Wasser
11	4	8	2	5%
12		Vergleich		49%
13	10	8	3	0%
14		Vergleich		23%
15	19	7	5	0%
16		Vergleich		24%
17	20	7	4	0%

Probe Nr.	Farbstoff	Härtungsmittel	Latex	Dichteabnahme nach 30 Minuten in Wasser
5	18	Vergleich		10%
19	15	8	6	0%
20		Vergleich		19%

Als Vergleichshärtungsmittel wird dasjenige aus Beispiel 1 verwendet.

Setzt man anstelle der Härter (7) und (8) den Härter (9) ein, so erhält man ebenfalls gute Ergebnisse, die mit denen der Härter 7 und 8 vergleichbar sind.

Beispiel 3

Es wird eine Giesslösung wie folgt hergestellt:

Zu 3,5 ml einer 6%igen wässrigen Gelatinelösung werden unter gutem Durchmischen nacheinander 0,5 ml einer 8%igen Lösung von Saponin (Netzmittel), 0,3 ml einer 1%igen Lösung des Farbstoffes (11), 0,23 ml des Latex (5), 4,0 ml Wasser und 1,2 ml einer 0,025molaren Lösung des Härters (8) zugesetzt, und anschliessend wird der pH-Wert mit Essigsäure auf $5,0 \pm 0,1$ eingestellt.

Die so erhaltene Giesslösung wird auf eine Triazetatfolie (die auf Glasplatten aufgeklebt ist) von 13×18 cm vergossen. Anschliessend wird die Probe eine Woche bei 45 °C und 69% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert und wie im Beispiel 1 beschrieben behandelt. Es ist keine Dichteabnahme festzustellen. Dies bedeutet, dass Härter, die eine tertiäre Aminogruppe im Molekül besitzen, gute beizende Schichten ergeben.

Beispiel 4

Die Proben 3, 4, 13, 14, 15, 16, 29 und 20 wurden den folgenden Verarbeitungen unterzogen.

	Verarbeitung 1	Verarbeitung 2
Temperatur	27 °C	37 °C
Entwickeln	105 Sekunden (Entwickler 1)	25 Sekunden (Entwickler 2)
Fixieren	60 Sekunden	25 Sekunden
Wässern	60 Sekunden	25 Sekunden

Zusammensetzung der Verarbeitungslösungen Mengen bezogen auf 1000 ml):

	Entwickler 1	Entwickler 2
Natriumsulfit, wasserfrei	31 g	40 g
Kaliumbromid	1,5 g	7 g
Hydrochinon	22 g	10 g
Metol	-	1 g
Borsäure, kristallisiert	7,5 g	-
Kaliummetabisulfit	7,5 g	-
Paraformaldehyd	22 g	-
Kaliumcarbonat	-	30 g
Fixierbad:		
Natriumthiosulfat, wasserfrei		160 g
Kaliummetabisulfit		25 g

Nach diesen Verarbeitungsschritten weisen die gemäss der Erfindung hergestellten Proben 3, 13, 15 und 19 keine höhere Restfärbung als die der entsprechenden Vergleichsproben 4, 14, 16 und 20 auf.

Diese Resultate zeigen, dass sich die sauren Farbstoffe unter üblichen Verarbeitungsbedingungen aus erfindungsgemäss zusammengesetzten Schichten ebenso leicht entfernen lassen wie aus Schichten, die mit einem Härter gehärtet sind, der keine tertiären Aminogruppen enthält.