

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 267 523
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **87116144.4**

(51)

Int. Cl. 4: **G03C 7/26 , G03C 1/30**

(22)

Anmeldetag: **03.11.87**

(30)

Priorität: **14.11.86 DE 3638930**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.05.88 Patentblatt 88/20

(64)

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

(71)

Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72)

Erfinder: **Reuss, Helmut, Dr.**
Waldstrasse 1
D-5060 Bergisch Glasbach 2(DE)
Erfinder: **Mücke, Bruno, Dr.**
Alte Wipperfürther Strasse 105
D-5060 Bergisch Glasbach 2(DE)
Erfinder: **Mäder, Helmut, Dr.**
Theodor-storm-Weg 1
D-5068 Odenthal(DE)
Erfinder: **van Doorselaer, Marcel Karel, Dr.**
Parklaan 7
B-2232 Ss-Gravenwezel(BE)
Erfinder: **Schütz, Heinz-Dieter, Dipl.-Ing.**
Kandinskystrasse 60
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(54)

Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial.

(57)

Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, das mit einem Soforthärter gehärtet ist, wird hinsichtlich Empfindlichkeitsrückgang und Schleieranstieg dadurch verbessert, daß es eine Quecksilber(II)-Verbindung enthält.

EP 0 267 523 A2

Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, das mit einem Soforthärtungsmittel gehärtet ist und auch bei feuchter Lagerung keinen Empfindlichkeitsrückgang und keinen Schleieranstieg zeigt.

Für die Produktion von fotografischen Materialien ist eine Härtung der Schichten erforderlich. Zur Härtung sind folgende Verfahren bekannt:

Die konventionelle Härtung mit Zusätzen, z.B. Triacrylformal, die den Gießlösungen vor dem Antrag auf die Bahn beigemischt werden. Die Härtung des angetragenen Schichtverbandes ist erst nach mehreren Wochen Lagerzeit der Bahn abgeschlossen. Nachteilig sind die großen Lagerkosten und die ungleichmäßige Qualität, hervorgerufen durch die durch unterschiedliche Lagerbedingungen verursachte unterschiedliche Härtung.

Das Schnellhärter-Verfahren verwendet ebenfalls Zusätze, z.B. Vinylsulfone, die den Gießlösungen beigemischt werden. Die Härtung des Schichtverbandes ist nach einigen Stunden abgeschlossen, was grundsätzlich vorteilhaft ist, aber es werden sehr hohe Anforderungen an den Trocknungsverlauf und an die Restfeuchte der Produkte gestellt, da sonst eine Verschlechterung der Produktqualität durch Nachhärtung einsetzt.

Gegenüber diesem Verfahren bietet das Soforthärter-Verfahren eine ganze Reihe von Vorteilen. Es hat sich aber gezeigt, daß manche so gehärteten fotografischen Materialien bei Lagerung, insbesondere im feuchten Milieu einen leichten Empfindlichkeitsverlust und einen gewissen Schleieranstieg erleiden.

Dies trifft insbesondere auf die blauempfindliche, einen gelben Farbstoff erzeugende Silberhalogenidemulsionsschicht zu, insbesondere bei farbfotografischem Negativpapier und dann vor allem, wenn die blauempfindliche Schicht die dem Trägermaterial nächstliegende Silberhalogenidemulsionsschicht ist.

Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beug bzw. spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise nach 8 Stunden die Härtung soweit 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. 16 (1972), 449).

Aufgabe der Erfindung war es, bei solchen Materialien den Schleieranstieg und den Empfindlichkeitsverlust zu verhindern oder wenigstens zu vermindern.

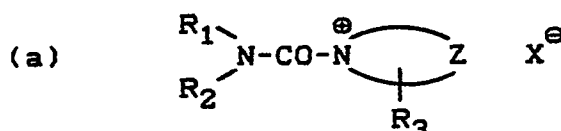
Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß man wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, insbesondere der blauempfindlichen Schicht oder einer dazu benachbarten lichtunempfindlichen Schicht eine Quecksilber(II)-Verbindung zusetzt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit wenigstens einer blauempfindlichen, einen gelben Farbstoff erzeugenden, wenigstens einer grünempfindlichen, einen purpurnen, Farbstoff erzeugenden und wenigstens einer rottempfindlichen, einen blaugrünen Farbstoff erzeugenden auf einem Träger angeordneten Silberhalogenidemulsionsschicht, das mit einem Soforthärtungsmittel gehärtet ist, dadurch gekennzeichnet, daß es in wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht oder einer dazu benachbarten lichtunempfindlichen Schicht eine Quecksilber(II)-verbindung enthält.

Besonders effektiv wirkt die erfindungsgemäße Maßnahme bei farbfotografischem Negativpapier, insbesondere dann, wenn die blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht dem Trägermaterial näher angeordnet ist als alle anderen lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten, und die Quecksilber(II)-Verbindung der blauempfindlichen Schicht oder einer der blauempfindlichen Schicht benachbarten lichtunempfindlichen Schicht, insbesondere einer solchen, die näher zum Träger angeordnet ist als die blauempfindliche Schicht, zugesetzt wird.

Die Quecksilber(II)-Verbindung, z.B. HgCl_2 oder $\text{Hg}(\text{CN})_2$, wird vorzugsweise in einer Menge von 10^{-6} bis 10^{-4} mmol/m² Silberhalogenidmaterial zugesetzt.

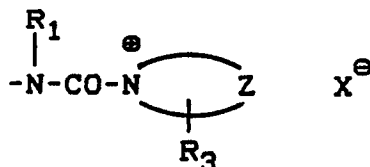
Geeignete Beispiele für Sofort-Härtungsmittel sind Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln:



worin

R₁ Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

R₂ die gleiche Bedeutung wie R₁ hat oder Alkylen, Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel



verknüpft ist, oder

R₁ und R₂ zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

R₃ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, -NR₄-COR₅, -(CH₂)_m-NR₈R₉, -(CH₂)_n-CONR₁₃R₁₄

oder -(CH₂)_p- $\begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{R}_{15} \end{array}$ - Y-R₁₆

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

R₄, R₆, R₇, R₉, R₁₄, R₁₅, R₁₇, R₁₈, und R₁₉ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

R₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder NR₆R₇,

R₈ -COR₁₀

R₁₀ NR₁₁R₁₂

R₁₁ C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R₁₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R₁₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R₁₆ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, COR₁₈ oder CONHR₁₉,

m eine Zahl 1 bis 3

n eine Zahl 0 bis 3

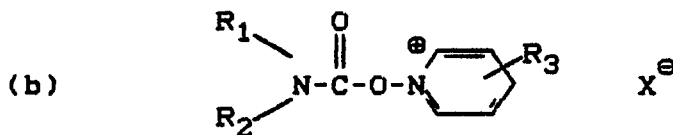
p eine Zahl 2 bis 3 und

Y 0 oder NR₁₇ bedeuten oder

R₁₃ und R₁₄ gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome darstellen, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

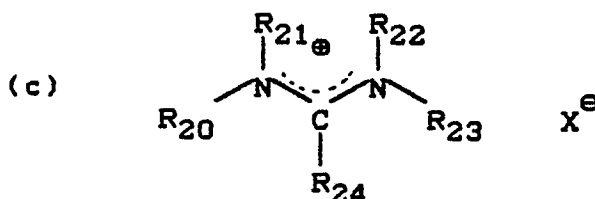
Z die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und

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



worin

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



worin

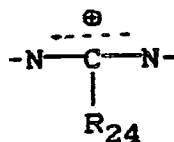
R_{20} , R_{21} , R_{22} , R_{23} C₁-C₂₀-Alkyl, C₆-C₂₀-Aralkyl, C₅-C₂₀-Aryl, jeweils unsubstituiert oder durch Halogen, Sulfo, C₁-C₂₀-Alkoxy, N,N-Di-C₁-C₄-alkyl-substituiertes Carbamoyl und, im Falle von Aralkyl und Aryl durch C₁-C₂₀-Alkyl substituiert,

R_{24} eine durch ein nucleophiles Agens abspaltbare Gruppe bedeuten und

5: $X^{\ominus}$ die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzt, wobei

2 oder 4 der Substituenten R_{20} , R_{21} , R_{22} und R_{23} zusammen mit einem Stickstoffatom oder der Gruppe

10



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

15

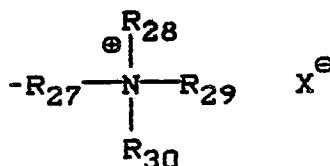
(d) $R_{25}-N=C=N-R_{26}$

worin:

R_{25} C₃-C₁₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Alkoxyalkyl oder C₇-C₁₅-Aralkyl bedeutet,

R_{26} die Bedeutung von R_{25} besitzt oder für einen Rest der Formel

20



25

steht, wobei

R_{27} C₂-C₄-Alkylen und

30

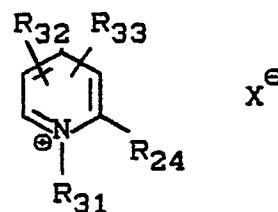
R_{28} , R_{29} und R_{30} C₁-C₆-Alkyl bedeuten, wobei einer der Reste R_{28} , R_{29} und R_{30} durch eine Carbamoylgruppe oder eine Sulfogruppe substituiert sein kann und zwei der Reste R_{28} , R_{29} und R_{30} zusammen mit dem Stickstoffatom zu einem gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ring, beispielsweise einen Pyrrolidin-, Piperazin- oder Morpholinring verknüpft sein können, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann, und

35

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

(e)

40



45

worin

$X^{\ominus}$ die für Formel (a) angegebene Bedeutung hat,

R_{24} die für Formel (c) angegebene Bedeutung besitzt,

50

R_{31} C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl oder C₇-C₁₅-Aralkyl, jeweils unsubstituiert oder durch Carbamoyl, Sulfamoyl oder Sulfo substituiert,

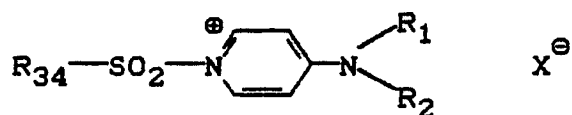
R_{32} und R_{33} Wasserstoff, Halogen, Acylamino, Nitro, Carbamoyl, Ureido, Alkoxy, Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Aralkyl oder gemeinsam die restlichen Glieder eines mit dem Pyridiniumring kondensierten Ringes, insbesondere eines Benzorings, bedeuten,

55

wobei

R_{24} und R_{31} miteinander verknüpft sein können, wenn R_{24} eine Sulfonyloxygruppe ist;

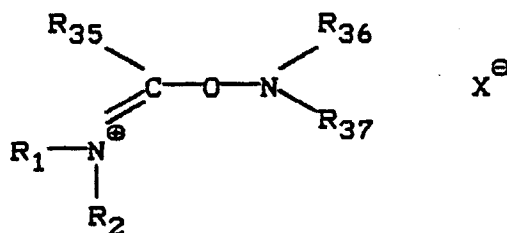
(f)



worin

R_1 , R_2 und $\text{X}^{\ominus}$ die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen und R_{34} C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder C₇-C₁₅-Aralkyl bedeutet;

(g)

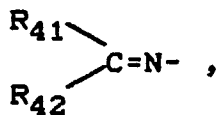


worin

R_1 , R_2 und $\text{X}^{\ominus}$ die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen,
 R_{35} Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkenyl, $\text{R}_{36}\text{O}-$, $\text{R}_{39}\text{R}_{40}\text{N}$, $\text{R}_{41}\text{R}_{42}\text{C}=\text{N}$ - oder $\text{R}_{38}\text{S}-$,
 R_{36} und R_{37} Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkenyl,

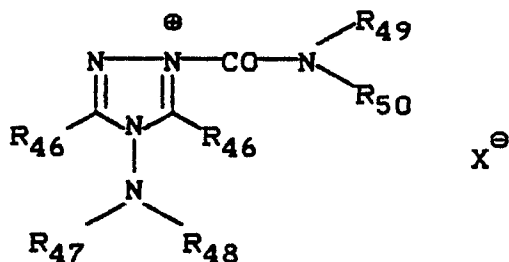
$\text{R}_{43}=\text{C}=\text{O}$ -, $\text{R}_{44}=\text{SO}_2$ oder

$\text{R}_{45}=\text{N}=\text{N}$ - oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom die restlichen Glieder eines heterocyclischen Ringes oder die Gruppierung



R_{38} , R_{39} , R_{40} , R_{41} , R_{42} , R_{43} , R_{44} und R_{45} Alkyl, Aralkyl, Alkenyl, R_{41} und R_{42} darüberhinaus Wasserstoff, R_{39} und R_{40} bzw. R_{41} und R_{42} darüberhinaus die restlichen Glieder eines 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten carbocyclischen oder heterocyclischen Ringes bedeuten;

(h)



worin

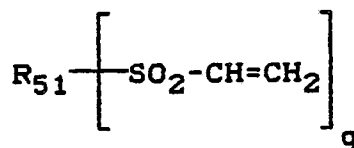
R_{46} Wasserstoff, Alkyl oder Aryl

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

R_{48} Wasserstoff oder R_{47}

R_{49} und R_{50} Alkyl, Aryl, Aralkyl oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom die restlichen Glieder eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morphinringes bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann, und $\text{X}^{\ominus}$ die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzt;

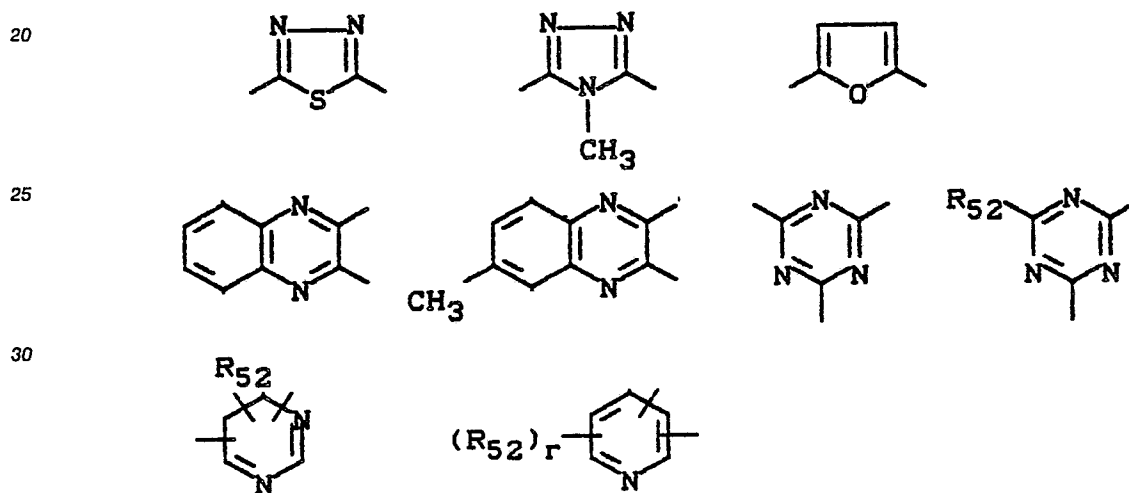
(i)



worin

10 R_{51} einen gegebenenfalls substituierten heteroaromatischen Ring, der mindestens q Ring-C-Atome und mindestens ein Ring-O-, Ring-S-oder Ring-N-Atom enthält, und q eine ganze Zahl ≥ 2 bedeuten.

Der durch R_{51} dargestellte heteroaromatische Ring ist beispielsweise ein Triazol-, Thiadiazol-, Oxadiazol-, Pyridin-, Pyrrol-, Chinoxalin-, Thiphen-, Furan-, Pyrimidin-oder Triazinring. Er kann außer den
15 mindestens zwei Vinylsulfonylgruppen gegebenenfalls weitere Substituenten sowie gegebenenfalls ankondensierte Benzolringe enthalten, die ihrerseits ebenfalls substituiert sein können. Beispiele von heteroaromatischen Ringen (R_{51}) sind im folgenden aufgeführt.



worin

 r eine Zahl 0 bis 3 und R_{52} C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Phenyl bedeutet.

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

Alkyl, sofern nicht anders definiert, ist insbesondere gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxy, Sulfo, C_1 - C_{20} -Alkoxy substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl.

45 Aryl, sofern nicht anders definiert, ist insbesondere gegebenenfalls durch Halogen, Sulfo, C_1 - C_{20} -Alkoxy oder C_1 - C_{20} -Alkyl substituiertes C_6 - C_{14} -Aryl. Aralkyl, sofern nicht anders definiert, ist insbesondere durch Halogen, C_1 - C_{20} -Alkoxy, Sulfo oder C_1 - C_{20} -Alkyl substituiertes C_7 - C_{20} -Aralkyl. Alkoxy, sofern nicht anders definiert, ist insbesondere C_1 - C_{20} -Alkoxy.

$X^\ominus$ ist vorzugsweise ein Halogenidion wie $Cl^\ominus$, $Br^\ominus$ oder $BF_4^\ominus$, $NO_3^\ominus$, $(SO_4^{2\ominus})_{1/2}$, $ClO_4^\ominus$, $CH_3OSO_3^\ominus$, $PF_6^\ominus$, $CF_3SO_3^\ominus$.

50 Alkenyl ist insbesondere C_2 - C_{20} -Alkenyl. Alkylen ist insbesondere C_2 - C_{20} -Alkylen; Arylen insbesondere Phenylen, Aralkylen insbesondere Benzylen und Alkaralkylen insbesondere Xylylen.

Geeignete N-haltige Ringsysteme, die für Z stehen können, sind auf Seiten 16 und 17 dargestellt. Bevorzugt ist der Pyridinring.

55 R_{36} und R_{37} bilden zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, insbesondere einen durch 2 in o- und o'-Stellung gebundene Oxogruppen Pyrrolidin-oder Piperidinring, der benzo-, cyclohexeno- oder [2.2.1]-bicyclohexenokondensiert sein kann.

Acyl ist insbesondere C_1 - C_{10} -Alkylcarbonyl oder Benzoyl; Carbalkoxy ist insbesondere C_1 - C_{10} -Alkoxy-carbonyl; Carbamoyl ist insbesondere Mono-oder Di- C_1 - C_4 -Alkylaminocarbonyl; Carbaroxy ist insbesondere

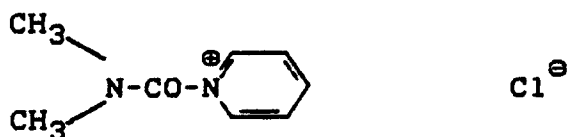
Phenoxycarbonyl.

Durch nucleophile Agentien abspaltbare Gruppen R_{24} sind beispielsweise Halogenatome, C_1 - C_{15} -Alkylsulfonyloxygruppen, C_7 - C_{15} -Aralkylsulfonyloxygruppen, C_6 - C_{15} -Arylsulfonyloxygruppen und 1-Pyridinylreste.

Nachfolgend sind bevorzugte Härter aufgeführt:

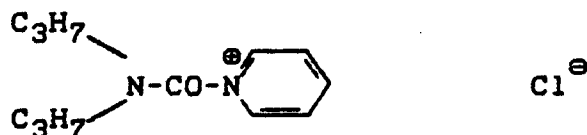
Verbindungen der Formel (a)

1



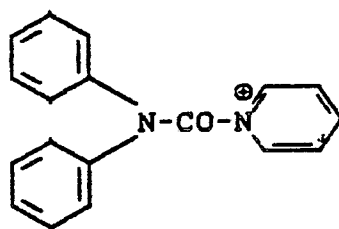
Syrup, stark hygroskopisch

2



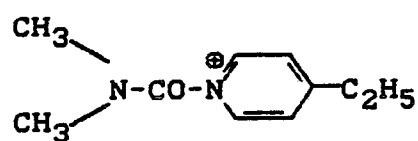
Syrup, stark hygroskopisch

3

 $\text{Cl}^{\ominus}$

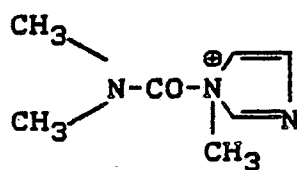
Fp. 112° C

4

 $\text{Cl}^{\ominus}$

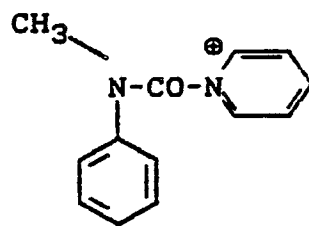
Fp. 103° C

5

 $\text{Cl}^{\ominus}$

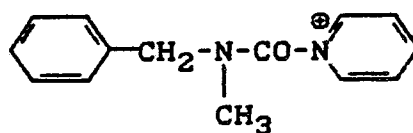
Fp. 87-89° C

6

 $\text{Cl}^{\ominus}$

Fp. 108-110° C

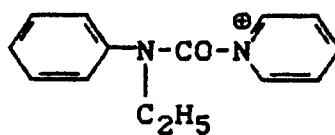
7

 $\text{Cl}^{\ominus}$

Syrup, hygroskopisch

5

8

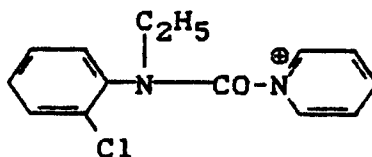
 $\text{Cl}^{\ominus}$

Fp. 105-107° C

10

15

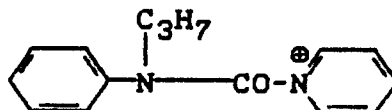
9

 $\text{Cl}^{\ominus}$

Syrup

20

10

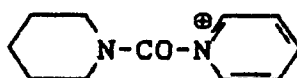
 $\text{Br}^{\ominus}$

25

Fp. 103-105° C

30

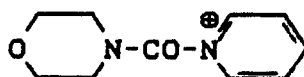
11

 $\text{Cl}^{\ominus}$

Fp. 75-77° C

35

12

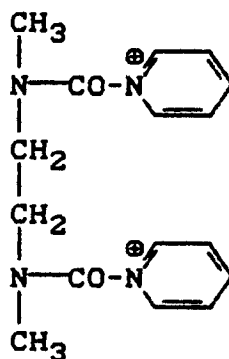
 $\text{Cl}^{\ominus}$

40

Fp. 110-112° C

45

13

 $\text{Cl}^{\ominus}$ $\text{Cl}^{\ominus}$

50

Fp. 95-96° C

55

5

10

15

20

25

30

35

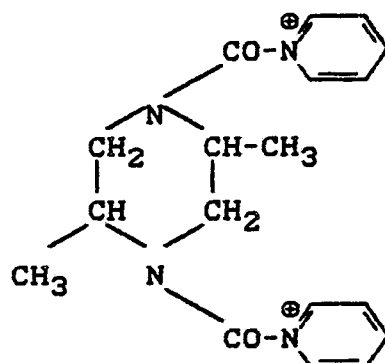
40

45

50

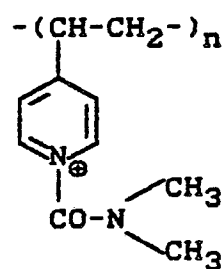
55

14

 $\text{Cl}^{\ominus}$ $\text{Cl}^{\ominus}$

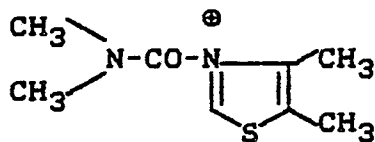
Fp. 106° C

15

 $\text{Cl}^{\ominus}$

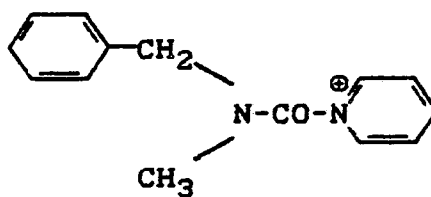
Molgewicht über 10 000

16

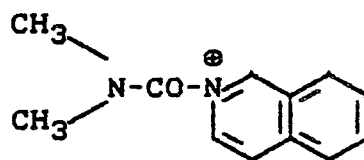
 $\text{Cl}^{\ominus}$

Fp. 66-68° C

17

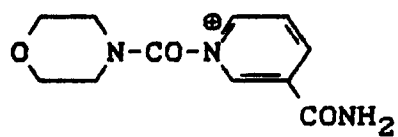
 $\text{Cl}^{\ominus}$

18

 $\text{Cl}^{\ominus}$

Ö1

19

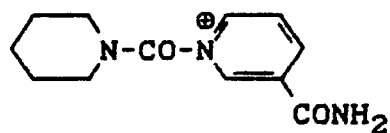


C1^e

Fp. 103-105° C

10

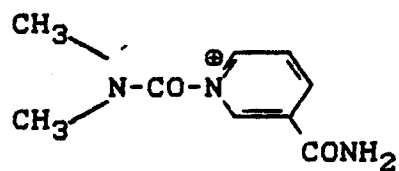
20

 $\text{Cl}^{\ominus}$

Ö1

15

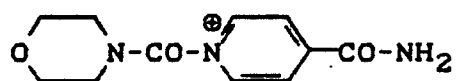
21

 $\text{Cl}^{\ominus}$

Fp. 109° C

25

22


$$\text{ClO}_3^-$$

30

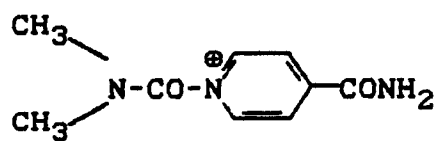
23

 $\text{Cl}^{\ominus}$

Ö1

35

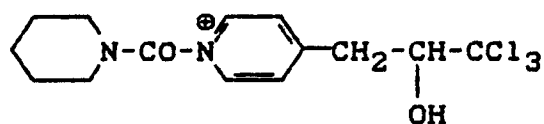
24

 $\text{Cl}^{\ominus}$

Fp. 115° C

45

25

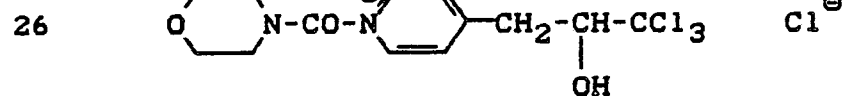
 $\text{Cl}^{\ominus}$

Fp. 154° C

50

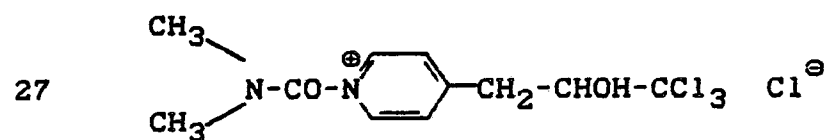
55

5

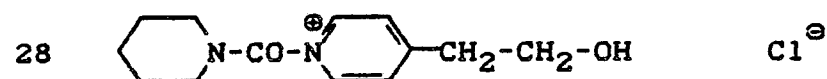
Fp. 140°C

10

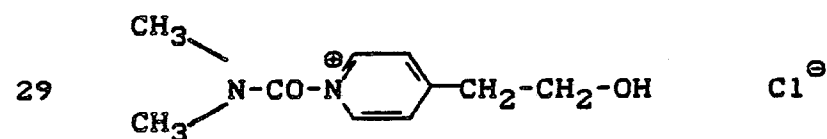
15

Fp. 115°C

20



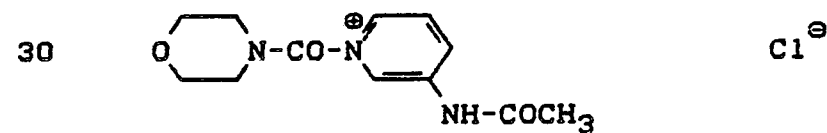
25



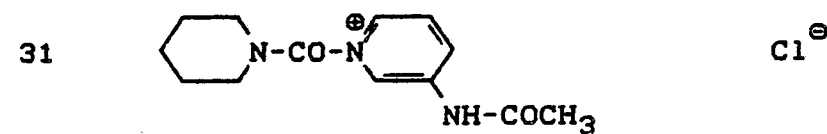
30

Fp. 140°C

35

Fp. $118-120^{\circ}\text{C}$

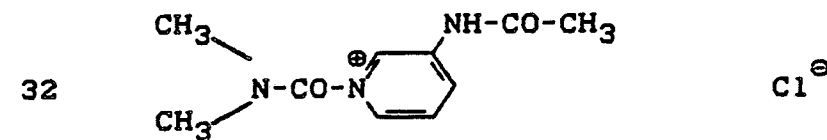
40



45

Fp. 90°C

50

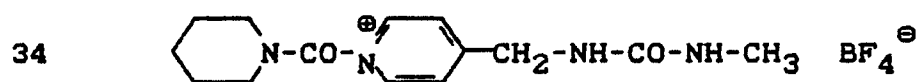


55

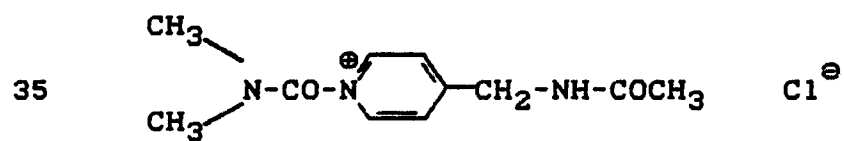
Fp. 210°C



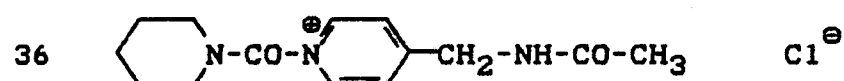
Ö1



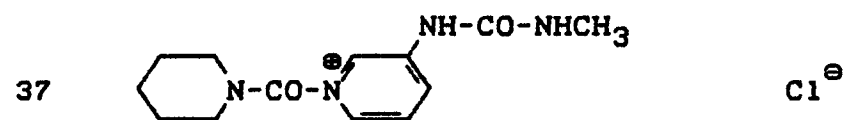
Ö1



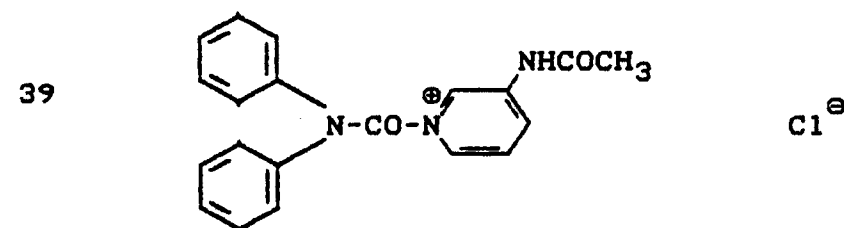
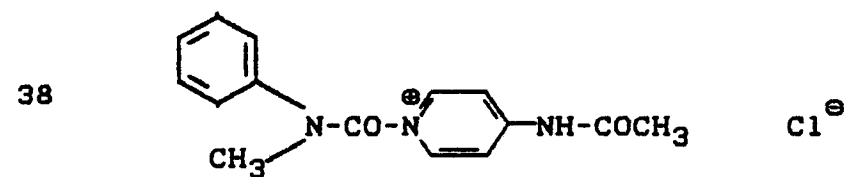
Ö1



Ö1



Fp. 60-65° C



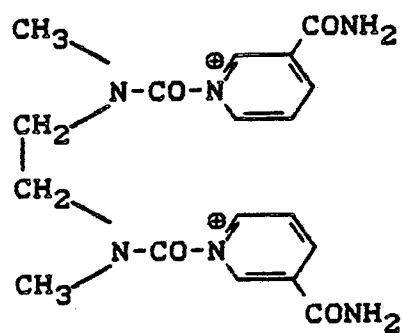
55

5

10

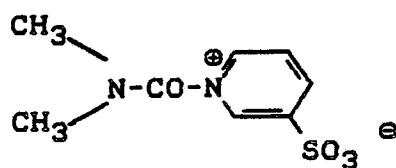
15

40

2 Cl[⊖]

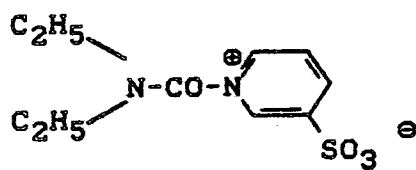
20

41



25

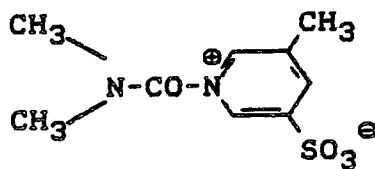
42



30

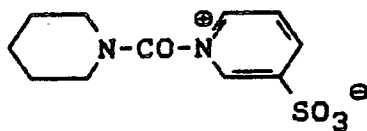
35

43



40

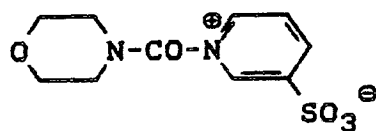
44



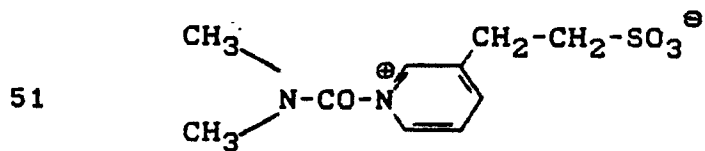
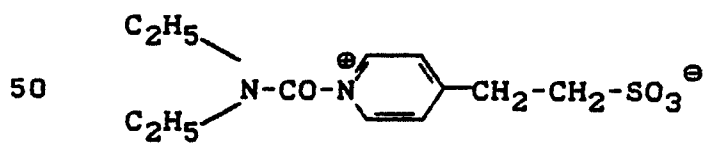
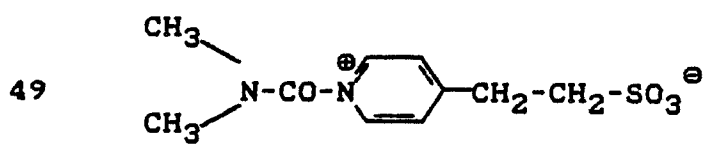
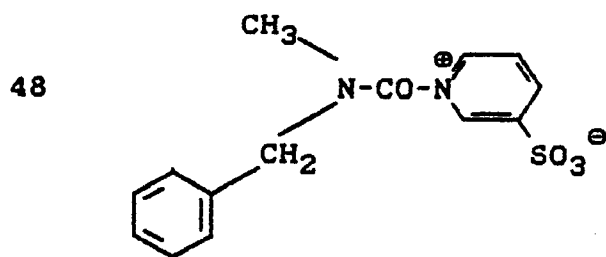
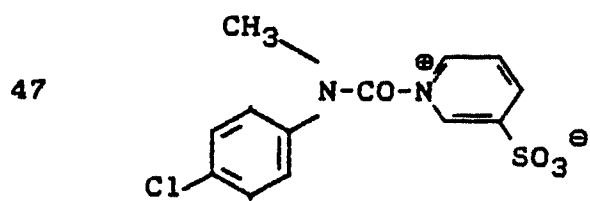
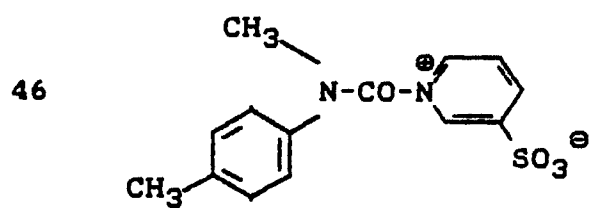
45

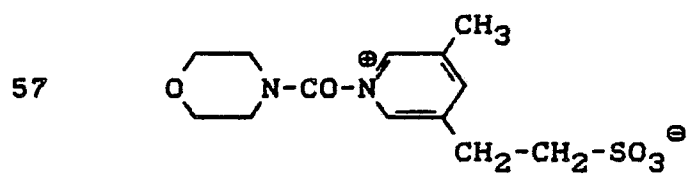
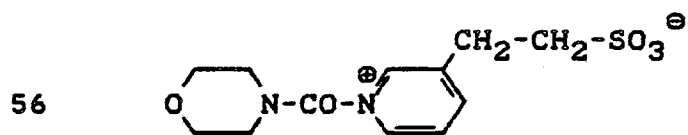
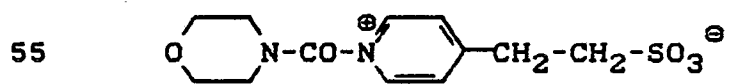
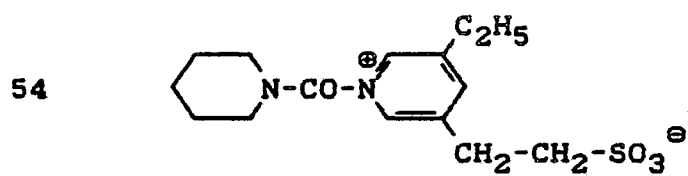
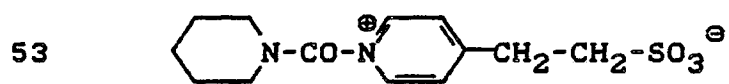
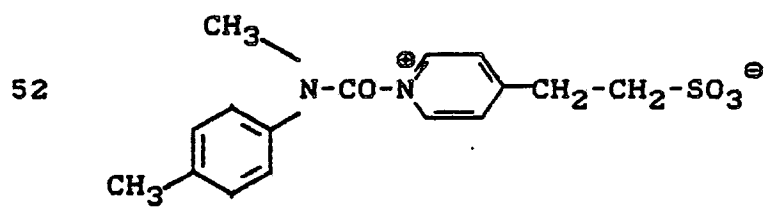
50

45

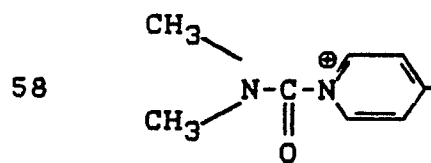


55

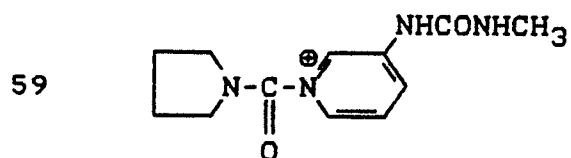




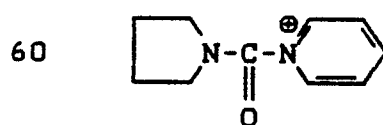
5

 PF_6^-

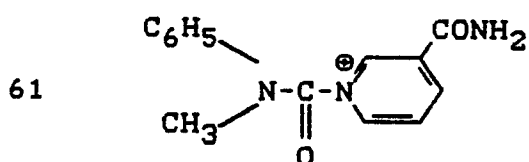
10

 Cl^-

15

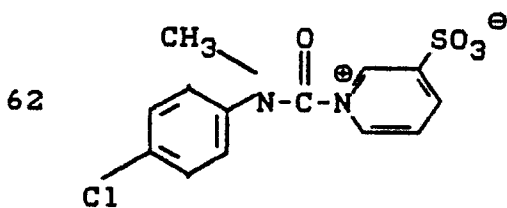
 Cl^-

20

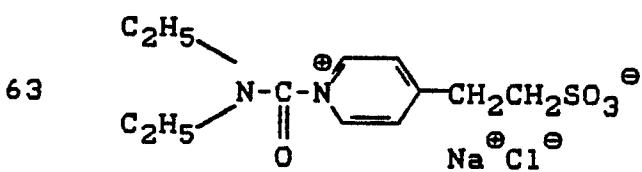
 BF_4^-

25

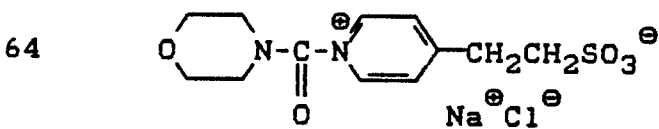
30



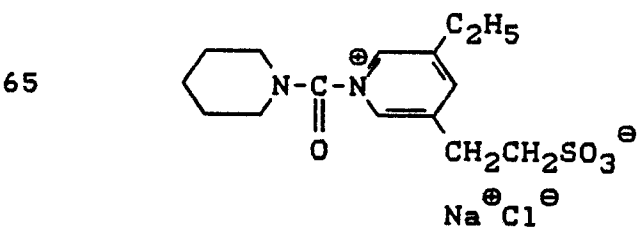
35



40



45



50

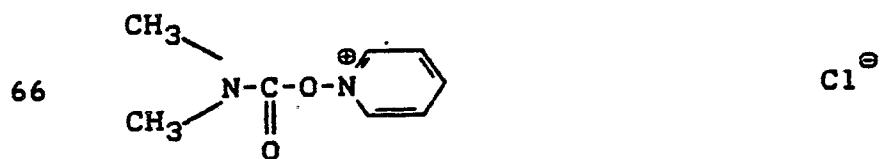
55

Die Verbindungen sind in einfacher und aus der Literatur bekannter Weise darstellbar. Aus den sekundären Aminen stellt man z.B. mit Phosgen die Carbaminsäurechloride her, die dann unter Lichtabschluß mit aromatischen, heterocyclischen stickstoffhaltigen Verbindungen umgesetzt werden. Die Herstellung der Verbindung 3 wird in den Chemischen Berichten 40, (1907), Seite 1831, beschrieben. Weitere Angaben zur Synthese finden sich in DE-OS 2 225 230, DE-OS 2 317 677 und DE-OS 2 439 551.

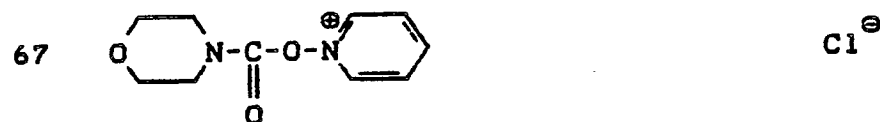
10 Verbindungen der Formel (b)

Verfahren zur Synthese dieser Verbindungen sind beispielsweise in der DE-A 2 408 814 beschrieben:

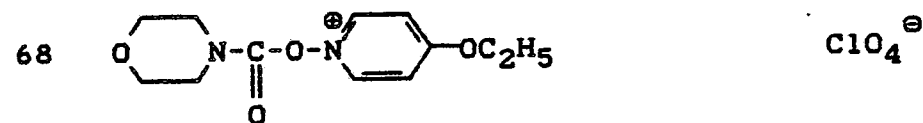
15



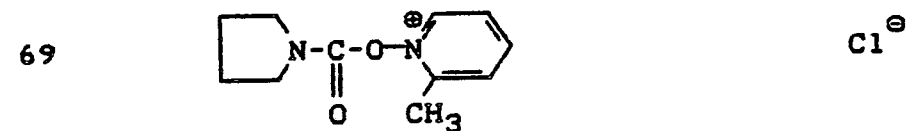
20



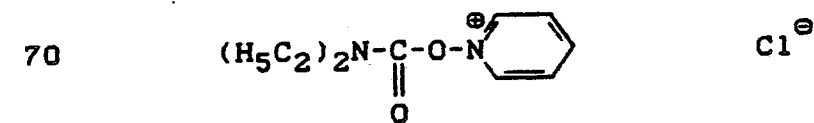
25



30



35



40

45

Verbindungen der Formel (c)

Methoden zur Synthese dieser Verbindungen werden genauer beschrieben in Chemistry Letters (The Chemical Society of Japan), Seite 1891-1894 (1982). Weitere Angaben zur Synthese finden sich auch in der EP-A-162 308.

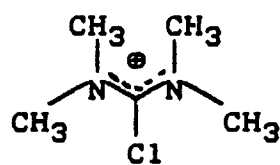
55

5

10

15

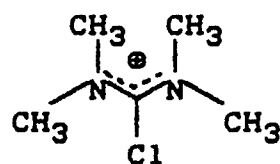
71



20



72

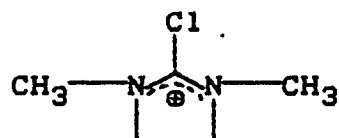


25



30

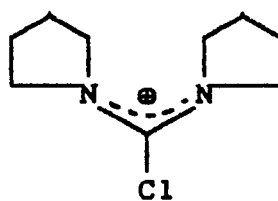
73



35



74



40

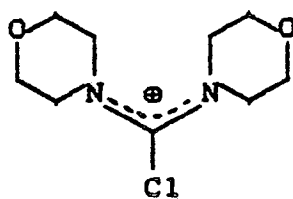


45

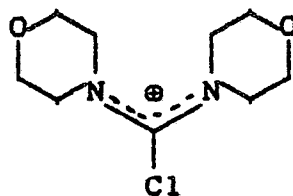
50

55

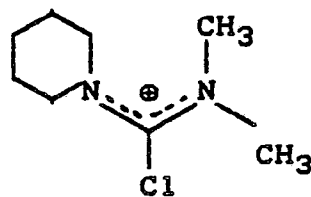
75

 $\text{Cl}^{\ominus}$

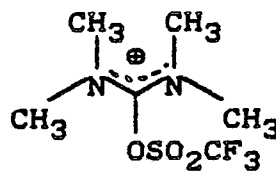
76

 $\text{BF}_4^{\ominus}$

77

 $\text{PF}_6^{\ominus}$

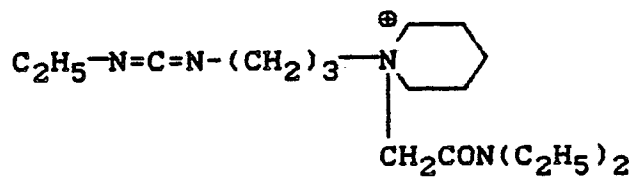
78

 $\text{CF}_3\text{SO}_3^{\ominus}$

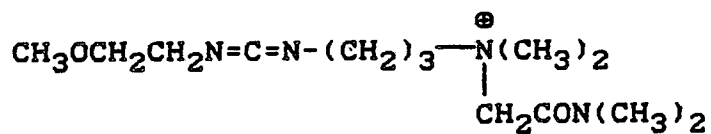
Verbindungen der Formel (d)

Methoden zur Synthese dieser Verbindungen werden genauer beschrieben in den JP-OS'en 126 125/76 und 48 311/77.

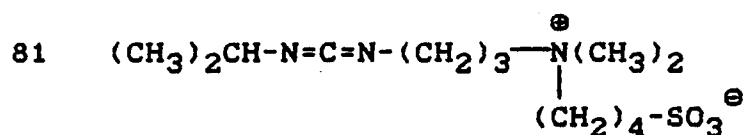
79

 $\text{Cl}^{\ominus}$

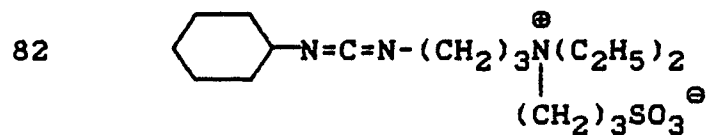
80

 $\text{Cl}^{\ominus}$

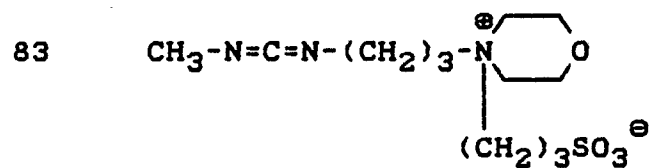
5



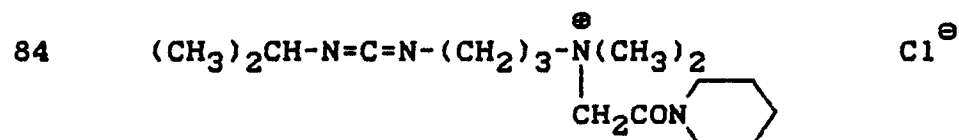
10



15

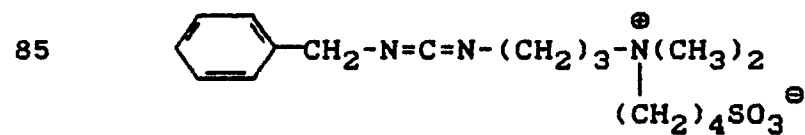


20



25

30

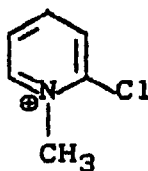


35 Verbindungen der Formel (e)

Methoden zur Synthese dieser Verbindungen werden genauer beschrieben in den JP-OS'en 44 140/82 und 46 538/82 und der JP-PS 50 669/83.

40

45

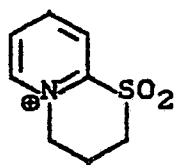
 ClO_4^-

50

55

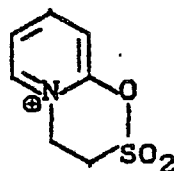
5

87

 $\text{Cl}^{\ominus}$

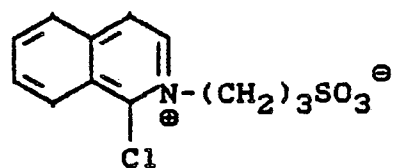
10

88

 $\text{Cl}^{\ominus}$

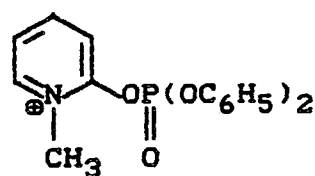
15

89



20

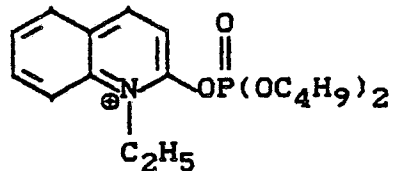
90

 $\text{Cl}^{\ominus}$

25

30

91

 $\text{I}^{\ominus}$

35

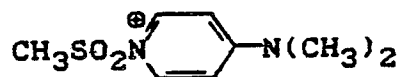
Verbindungen der Formel (f)

40

Methode zur Synthese dieser Verbindungen werden genauer beschrieben in der JP-OS 54 427/77.

45

92

 $\text{Cl}^{\ominus}$

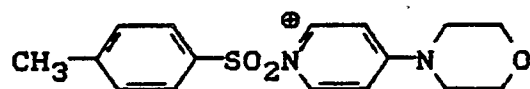
50

93

 $\text{Cl}^{\ominus}$

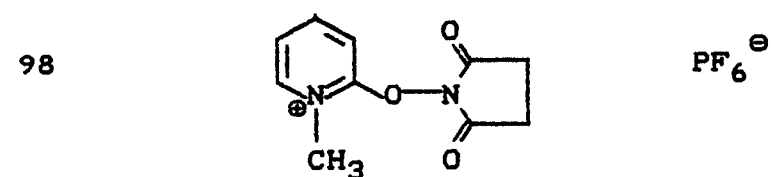
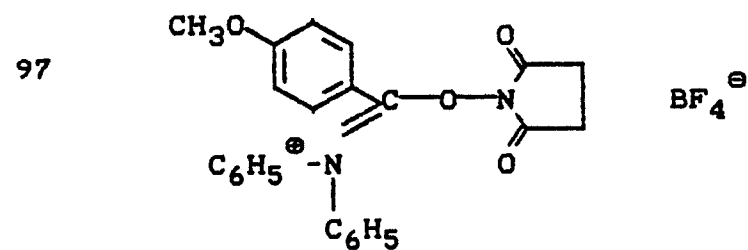
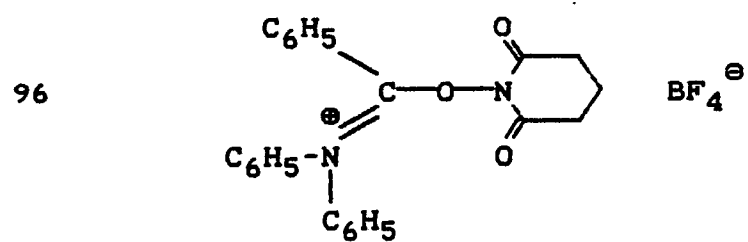
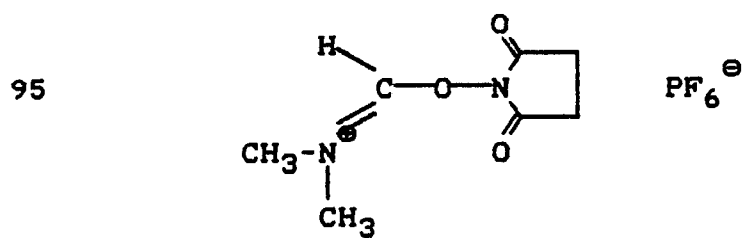
55

94

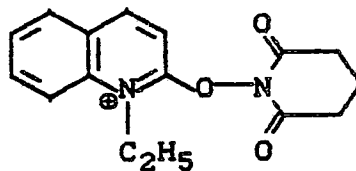
 $\text{Cl}^{\ominus}$

Verbindungen der Formel (g)

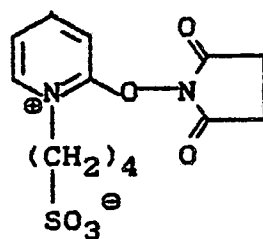
Die Synthese dieser Verbindungen ist in US-PS 4 612 280 beschrieben.



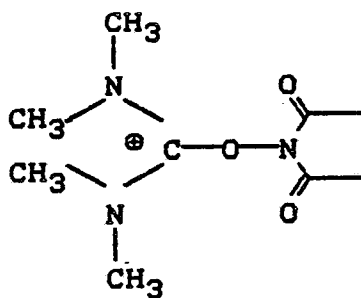
99

 BF_4^-

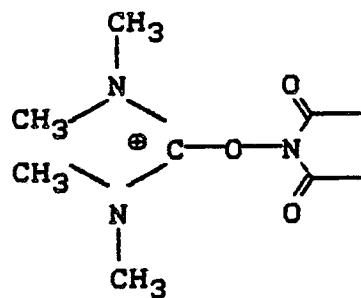
100



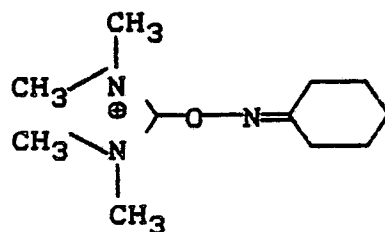
101

 Cl^-

102

 BF_4^-

103

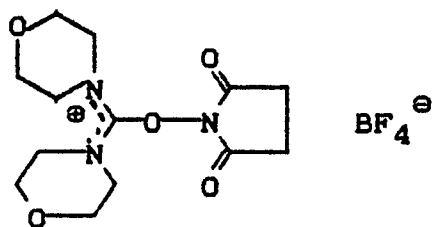
 PF_6^-

5

10

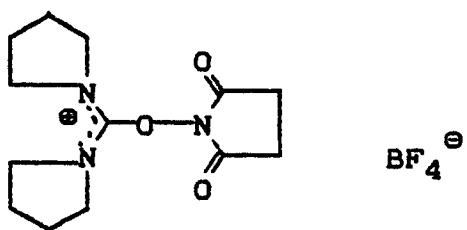
15

104



20

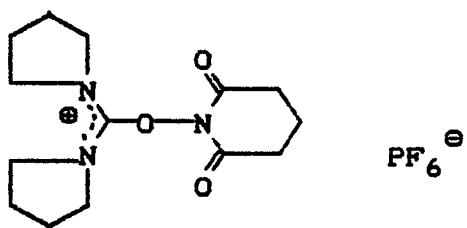
105



25

30

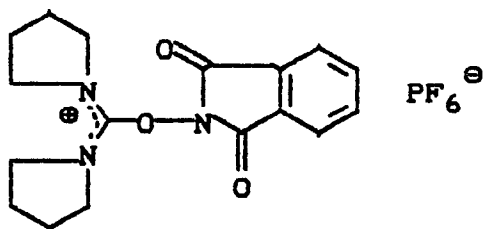
106



35

40

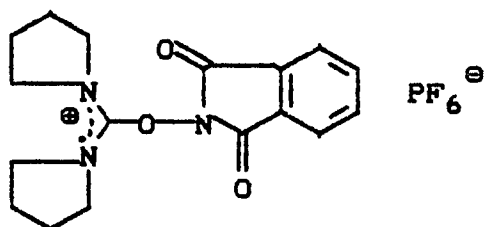
107



45

50

108

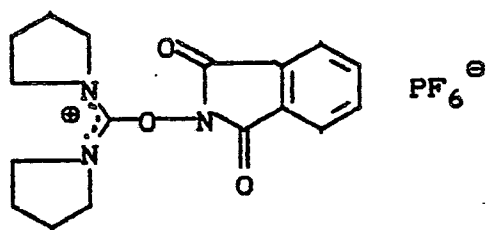


55

5

10

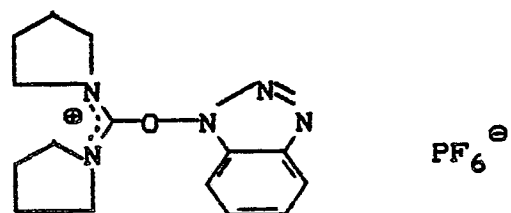
109



15

20

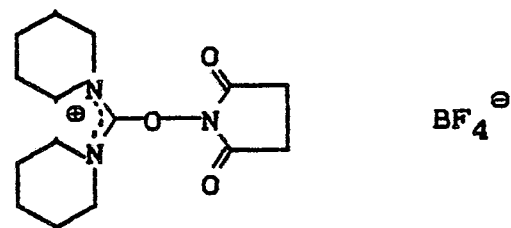
110



25

30

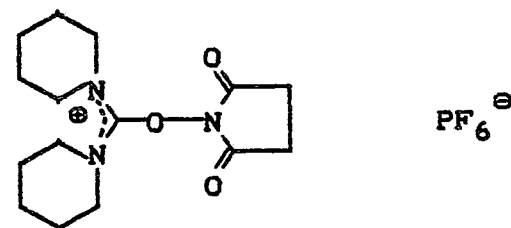
111



35

40

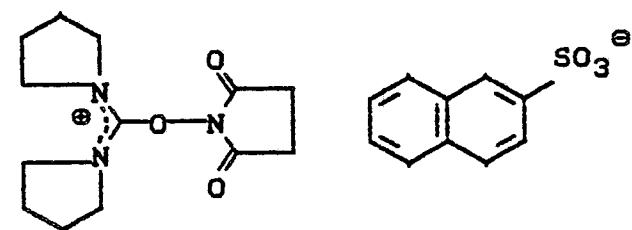
112



45

50

113



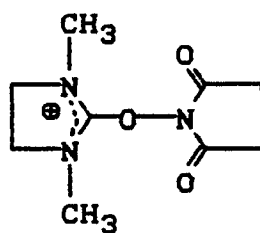
55

5

10

15

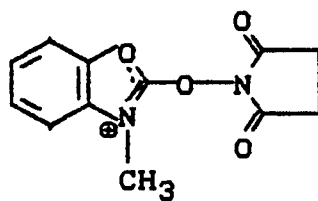
114

 PF_6^-

20

25

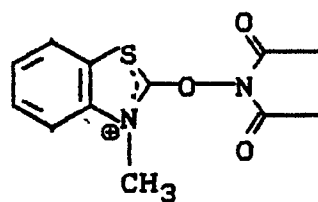
115

 BF_4^-

30

35

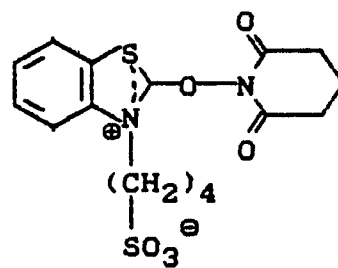
116

 PF_6^-

40

45

117



50

55

Verbindungen der Formeln (h)

Die Herstellung dieser Verbindungen ist in der DD 232 564 A 1 beschrieben.

5

10

15

20

25

30

35

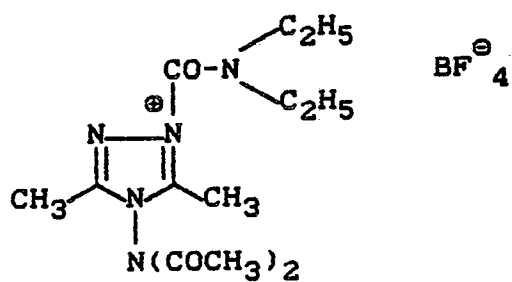
40

45

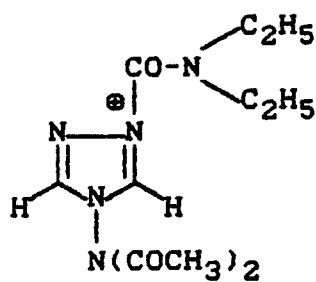
50

55

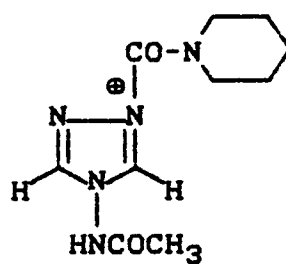
118



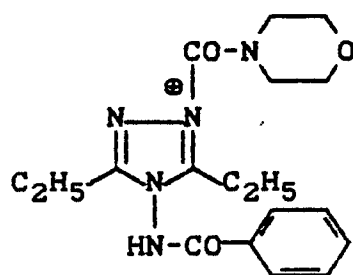
119

 $\text{Cl}^\ominus$

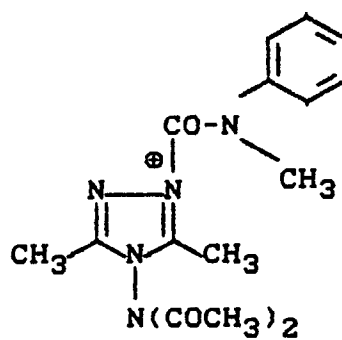
120

 $\text{ClO}_4^\ominus$

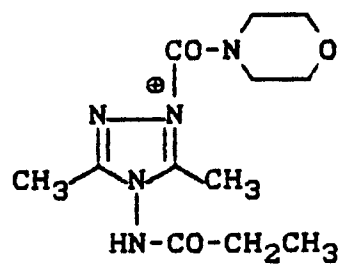
121

 $\text{BF}_4^\ominus$

122

 $\text{BF}_4^\ominus$

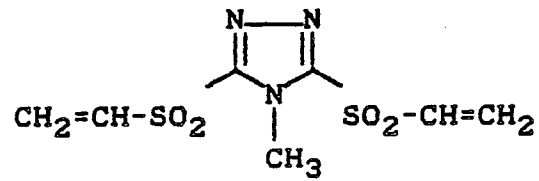
123

 $\text{BF}_4^\ominus$

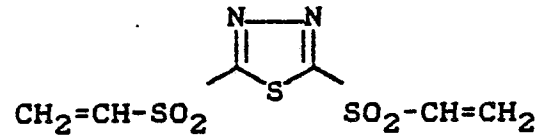
Verbindungen der Formel (i)

Methoden zur Herstellung dieser Verbindungen sind in DE-OS 35 23 360 beschrieben.

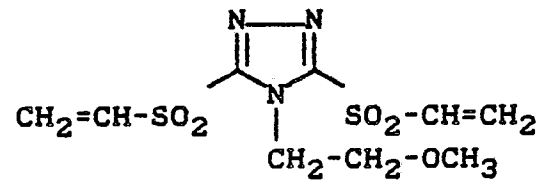
124



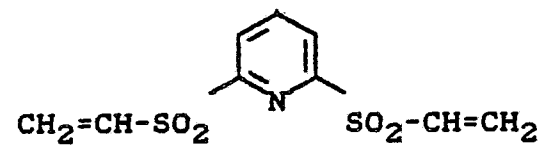
125



126

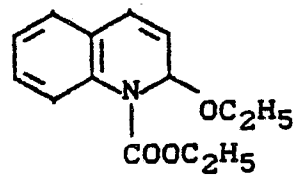


127

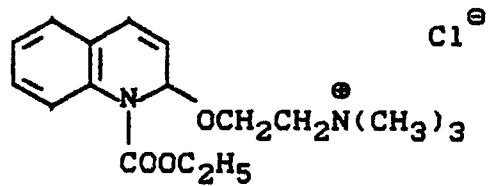


Weitere geeignete Soforthärtungsmittel entsprechen folgenden Formeln

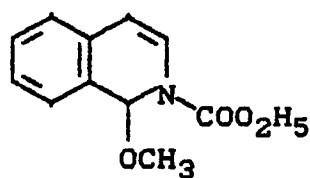
128



129

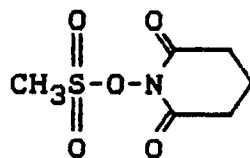


130

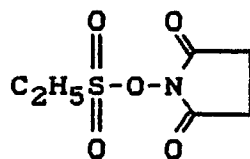


(JP-OS 38 540/75)

131

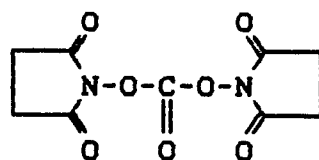


132

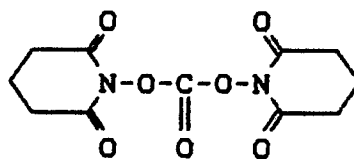


(JP-OS 93 470/77)

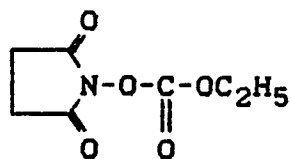
133



134

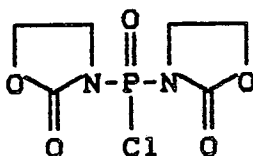


135

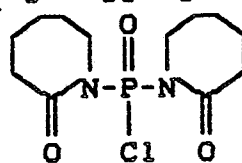


(JP-OS 43 353/81)

136

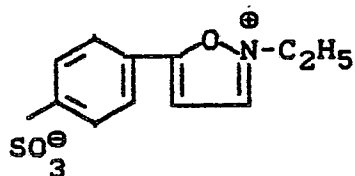


137

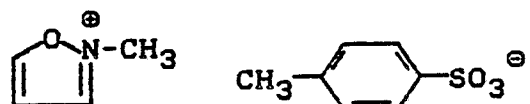


(JP 113 929/83)

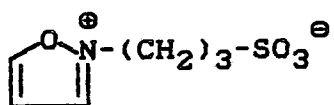
138



139



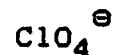
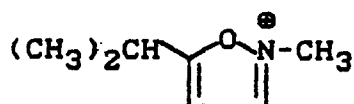
140



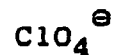
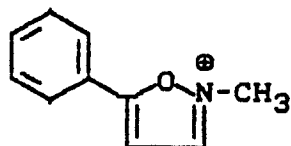
141



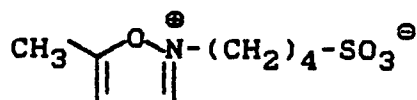
142



143



144



(US-PS 3 321 313)

Das verwendete zu härtende Bindemittel in den Schichten, die dem erfindungsgemäßen Härtungsverfahren unterworfen werden, ist ein proteinartiges Bindemittel, das freie Aminogruppen und freie Carboxylgruppen enthält. Gelatine ist ein bevorzugtes Beispiel. In fotografischen Aufzeichnungsmaterialien wird hauptsächlich Gelatine als Bindemittel für die lichtempfindlichen Substanzen, die farbgebenden Verbindungen und gegebenenfalls weitere Zusätze verwendet. Häufig weisen solche Aufzeichnungsmaterialien eine Vielzahl verschiedener Schichten auf. Die Härtung mittels Soforthärtungsmittel wird meist in der Weise durchgeführt, daß das Härtungsmittel im Überschuß als letzte Schicht auf die zu härtenden Schichten aufgetragen wird, wobei der Härtungsbeschichtungslösung weitere Substanzen, wie UV-Absorber, Antistatika, Mattierungsmittel und polymere organische Teilchen zugesetzt werden können.

Wird die Quecksilber(II)-Verbindung einer lichtunempfindlichen Emulsion zugesetzt, so ist der Zeitpunkt der Zugabe unkritisch. Wird die Quecksilber(II)-Verbindung einer lichtempfindlichen Emulsionsschicht zugesetzt, empfiehlt es sich, wenigstens einen Teil zum Reifungsoptimum zuzusetzen. Man kann auch so vorgehen, daß ein Teil der Hg(II)-Menge einer lichtunempfindlichen Schicht, ein Teil einer lichtempfindlichen Schicht zu Reifungsbeginn und ein Teil zum Reifungsoptimum zugesetzt wird. Der Zeitpunkt des Reifungsoptimums ist dem Fachmann bekannt.

Beispiel 1

Ein Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier wurde mit folgenden Schichten versehen. Die Mengenangaben beziehen sich auf 1 m².

1. Eine Substratschicht aus 200 mg Gelatine mit KNO₃-und Chromalaunzusatz.

2. Eine Haftschrift aus 320 mg Gelatine.

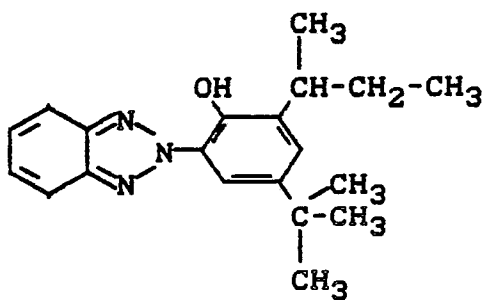
3. Eine blauempfindliche Silberbromidchloridemulsionsschicht (20 mol-% Chlorid) aus 450 mg AgNO₃ mit 1600 mg Gelatine, 1,0 mmol Gelbkuppler, 27,7 mg 2,5-Dioctylhydrochinon und 650 mg Trikresylphosphat.

Die Emulsion wurde durch Doppeleinlauf mit einer Korngröße von 0,8 µm hergestellt, in der üblichen Weise geflockt, gewaschen und mit Gelatine redispersiert. Das Gewichtsverhältnis Gelatine-Silber (als AgNO₃) betrug 0,5. Die Emulsion wurde anschließend mit 60 µmol Thiosulfat pro mol Ag zur optimalen Empfindlichkeit gereift, für den blauen Spektralbereich sensibilisiert und stabilisiert.

4. Eine Zwischenschicht aus 1200 mg Gelatine, 80 mg 2,5-Dioctylhydrochinon und 100 mg Trikresylphosphat.

5. Eine grünempfindliche Silberbromidchloridemulsionsschicht (20 mol-% Chlorid) aus 530 mg AgNO₃ mit 750 mg Gelatine, 0,625 mmol Purpurkuppler, 118 mg α-(3-t-Butyl-4-hydroxyphenoxy)-myristinsäureethylester, 43 mg 2,5-Dioctylhydrochinon, 343 mg Dibutylphthalat und 43 mg Trikresylphosphat.

6. Eine Zwischenschicht aus 1550 mg Gelatine, 285 mg eines UV-Absorbers der Formel

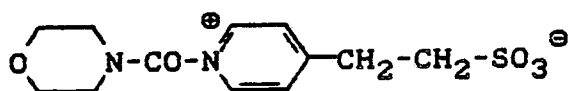


80 mg Dioctylhydrochinon und 650 mg Trikresylphosphat.

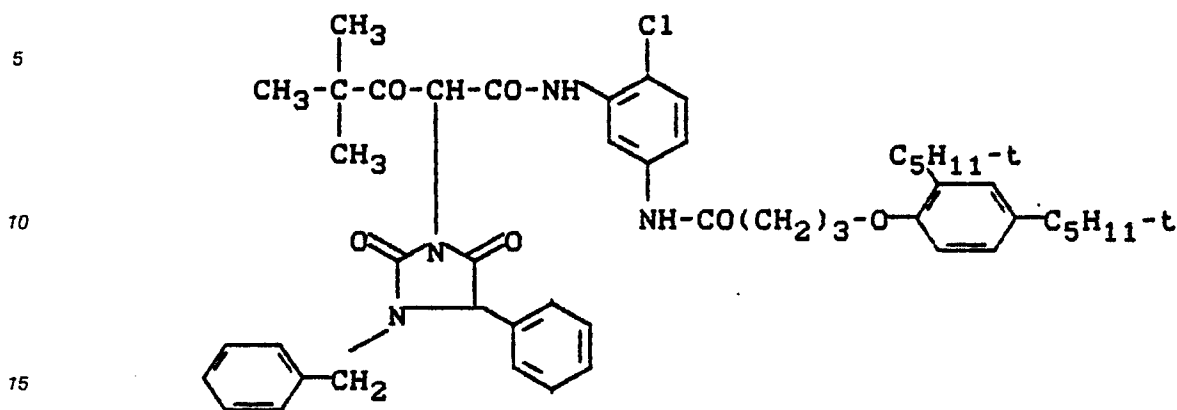
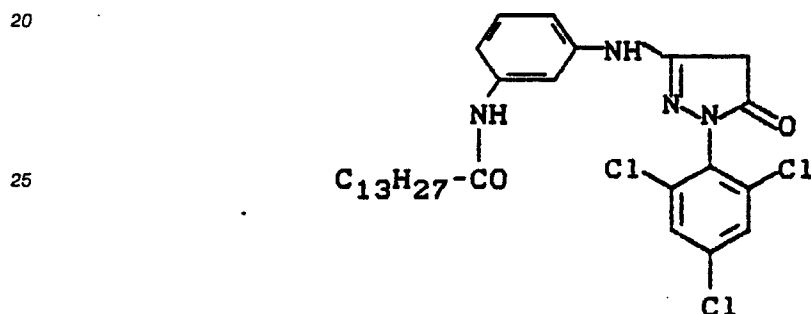
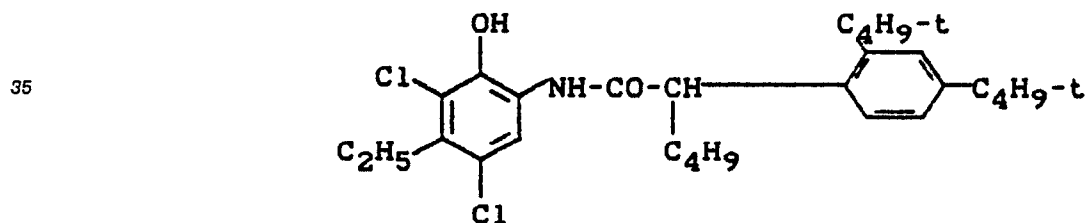
7. Eine rotempfindliche Silberbromidchloridemulsionsschicht (20 mol-% Chlorid) aus 400 mg AgNO₃ mit 1470 mg Gelatine, 0,780 mmol Blaugrünkuppler, 285 mg Dibutylphthalat und 122 mg Trikresylphosphat.

8. Eine Schutzschicht aus 1200 mg Gelatine, 134 mg eines UV-Absorbers gemäß 6. Schicht und 240 mg Trikresylphosphat.

9. Eine Härtungsschicht aus 400 mg Gelatine und 400 mg Härtungsmittel der Formel



Als Farbkuppler wurden folgende Verbindungen verwendet:

Gelbkuppler:**Purpurkuppler:****Blaugrünkuppler:**

Das so erhaltene Material wurde als Probe 1 (Vergleich) bezeichnet. Ein weiteres Material wurde in analoger Weise hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, daß der blauempfindlichen Emulsion vor Beginn der chemischen Reifung 3,5 mg HgCl₂ pro kg AgNO₃ zugesetzt wurden (Probe 2).

45 Weitere Materialien wurden in analoger Weise wie Probe 1 hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, daß der blauempfindlichen Emulsion vor Reifbeginn 2 mg bzw. 1,5 mg HgCl₂/kg AgNO₃ und weitere 1,5 bzw. 2,0 mg nach Erreichen des Reifoptimums zugesetzt wurden (Proben 3 und 4). Die Proben 1 - 4 wurden sowohl frisch als auch nach 3 Monaten Lagerung bei Raumtemperatur belichtet und farbentwickelt.

Wie aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht, wird der Lagerschleieranstieg durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen deutlich herabgesetzt.

55

1,0 mg Probe 3

1,5 mg Probe 4

3,9 mg Probe 5

Die Proben wurden sowohl frisch als auch nach 24-stündiger Lagerung bei 85 % relativer Feuchte belichtet und farbentwickelt. Wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist, nimmt der Empfindlichkeitsrückgang nach Feuchtlagerung deutlich ab.

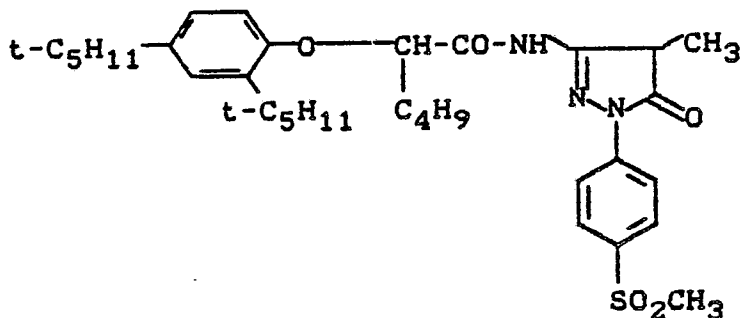
Probe	mg HgCl ₂ / kg AgNO ₃ vor Reifbeginn	mg HgCl ₂ / kg AgNO ₃ zum Reifopt.	E frisch log I.t	E 24 h 85 % r.F. log I.t	ΔE durch Feuchte Δlog I.t
1	0	0	2,180	2,030	-0,150
2	1,5	0	2,019	1,988	-0,031
3	1,5	1,0	2,017	2,000	-0,017
4	1,5	1,5	2,013	2,010	-0,003
5	1,5	3,9	1,974	1,991	+0,017

Beispiel 3

Nach den Angaben in Beispiel 1, Probe 1, wurden weitere Materialien hergestellt (Proben 1 bis 3), die sich wie folgt unterscheiden:

Probe 1

Anstelle der blauempfindlichen Silberbromidchloridemulsion mit 20 mol-% Chlorid wurde eine Emulsion mit nur 10 mol-% Chlorid verwendet. Zwischen der Haftschrift und der blauempfindlichen Silberhalogenidschicht wurde eine Zwischenschicht, die 280 mg Gelatine und 20 mg der Verbindung der Formel



enthält, gezogen.

Proben 2 und 3

Das Material unterscheidet sich von der Probe 1 dadurch, daß 0,002 bzw. 0,012 mg $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in die bei Probe 1 beschriebene Zwischenschicht eingelagert wurden.

Die Proben wurden zusammen 3 Monate bei Raumtemperatur gelagert, belichtet und farbentwickelt. Die erhaltenen Minimalfarbdichten, gemessen hinter Blaufilter, sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Probe	mg Hg(CN) ₂ pro m ² in der 00-Schicht	Dmin x 10 ³ frisch	lot I.t frisch	Dmin x 10 ³ nach 3 Monaten	Δmin x 10 ³ nach 3 Monaten
1	-	115	2,063	119	4
2	0,002	117	2,061	119	2
3	0,012	118	2,060	118	0

Der Dmin-Anstieg ist bei den erfindungsgemäß hergestellten Proben deutlich vermindert bzw. ganz beseitigt.

Ansprüche

5

1. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit wenigstens einer blauempfindlichen, einen gelben Farbstoff erzeugenden, wenigstens einer grünempfindlichen, einen purpurnen Farbstoff erzeugenden und wenigstens einer rot empfindlichen, einen blaugrünen Farbstoff erzeugenden auf einem Träger angeordneten Silberhalogenidemulsionsschicht, das mit einem Soforthärtungsmittel gehärtet ist, dadurch gekennzeichnet, daß es in wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht oder einer dazu benachbarten lichtunempfindlichen Schicht eine Quecksilber(II)-Verbindung enthält.

10

2. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Quecksilber(II)-Verbindung in der blauempfindlichen oder einer dazu benachbarten, lichtunempfindlichen Schicht enthält.

15

3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die blauempfindliche Schicht dem Träger näher ist, als alle anderen farbempfindlichen Schichten, und daß sich die Quecksilber(II)-Verbindung in der blauempfindlichen oder einer zwischen Träger und blauempfindlicher Schicht angeordneten lichtunempfindlichen Schicht befindet.

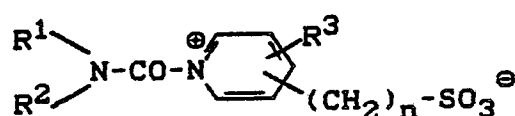
4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Quecksilber(II)-Verbindung in einer Menge von $1 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ m Mol/m² Material eingesetzt wird.

20

5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Soforthärtungsmittel ein Carbamoylpyridiniumsalz oder ein Carbamoyloxypyridiniumsalz ist.

6. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Härtungsmittel der Formel

25



30

entspricht,
worin

R¹ und R² einzeln gleich oder verschieden, jeweils eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls mit Alkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder mit Halogen substituierte Aryl- oder Alkylgruppe, oder zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls mit Alkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder mit Halogen substituierten heterocyclischen Ringes, erforderlichen Atome, R³ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, n 0 oder 2 bedeuten.

35

7. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das farbfotografische Silberhalogenidmaterial ein farbfotografisches Negativpapier ist.

40

45

50

55