

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: **80810289.1**

⑤ Int. Cl.³: **G 03 C 7/30, G 03 C 7/32**

⑳ Anmeldetag: **12.09.80**

⑳ Priorität: **18.09.79 GB 7932291**

⑦ Anmelder: **CIBA-GEIGY AG, Patentabteilung Postfach, CH-4002 Basel (CH)**

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **25.03.81**
Patentblatt 81/12

⑦ Erfinder: **Scott, John Gabriel Valentine, Holly Lodge Hop Gardens Lane Woodham Walter, Maldon Essex (GB)**
Erfinder: **Harvey, Anthony Keith, 2 Kentish Cottages, Stisted, Nr. Braintree Essex (GB)**

⑧ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT LI**

⑤ **Verfahren zur Herstellung eines monochromatischen Farbbilds und dazu geeignetes photographisches Material.**

⑦ Photographisches Material zur Herstellung eines monochromatischen Farbbilds mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen Gelbkuppler und eine geringe Menge eines reaktionsfähigeren Kupplers enthält. Es wird ein farbiges Bild erzeugt, wofür Schwarzweisspapier nicht empfindlich ist. Der reaktionsfähigere Kuppler verringert die Schleierbildung an den Spitzlichtstellen.

Vorzugsweise befinden sich in der (den) lichtempfindlichen Schicht(en) geringe Mengen weiterer Kuppler, welche zu einem grünen oder braunen Bild führen, das dem Benutzer die Scharfeinstellung erleichtert.

EP 0 025 775 A2

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

8-12521/+

Verfahren zur Herstellung eines monochromatischen Farbbilds und dazu
geeignetes photographisches Material

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung monochromatischer Farbbilder unter Verwendung von photographischem Silberhalogenidmaterial.

Bei der normalen Farbphotographie werden üblicherweise drei Farbbilder durch bildweise Belichtung und Farbentwicklung von farbphotographischem Material erzeugt, wobei in jeweils mindestens einer Schicht ein blaugrünes, ein gelbes bzw. ein purpurnes Bild vorhanden sind. Werden diese Bilder zusammen im Farb-Tripack betrachtet, so ergeben sie je nach dem verwendeten farbphotographischen Material entweder eine positive oder eine negative Farbwiedergabe der Vorlage, wobei man letztere zur Herstellung einer positiven Farbwiedergabe der Vorlage verwenden kann. Es ist jedoch auch farbphotographisches Material bekannt, welches nach der Farbentwicklung eine monochromatische Wiedergabe der Vorlage ergibt, d.h. ein einziges, einem Silberbild ähnliches Farbbild der Vorlage anstelle des in farbphotographischem Material erzeugten, aus drei Farben zusammengesetzten Farbbildes.

Die Bildung eines monochromatischen Farbbilds anstelle eines Silberbilds dient zur Herstellung eines fast kornfreien Bilds, das für Vergrößerungszwecke verwendbar ist. Dabei ergibt sich der weitere Vorteil, dass das gesamte, im belichteten Silberhalogenidmaterial vorhandene Silber zurückgewonnen werden kann, da das verarbeitete Material kein Silber enthält.

Photographisches Material, das ein monochromatisches Bild liefert, wurde im Jahre 1938 in den britischen Patentschriften 490 517 und 492 518 beschrieben. In diesen beiden Patentschriften bestand die Erfindung in der Erzeugung von schwarzen oder zumindest dunkelgrauen, monochromatischen, für Vergrößerungszwecke verwendbaren Farbbildern. Normales photographisches Silberhalogenidvergrößerungspapier ist jedoch nur für blaugrünes Licht empfindlich, sodass man es in einer Dunkelkammer mit gelber Beleuchtung verwenden kann. Bei für Vergrößerungszwecke zu verwendendem monochromatischem Material ist es also nur erforderlich, dass ein gelborangefarbiges Bild erzeugt wird, da dieses blaugrünes Licht absorbiert. Trotzdem ist es häufig wünschenswert, zusammen mit dem gelborangefarbigem Bild ein weiteres Farbbild zu erzeugen, um so ein Bild zu erhalten, das für den Benutzer besser sichtbar und zur Bildkomposition und Scharfeinstellung unter Dunkelkammerbedingungen brauchbar ist. Zur Unterscheidung von einem mit farbphotographischem Material hergestellten, aus drei Farben zusammengesetzten Bild wird ein solches aus zwei oder mehr Farbstoffen in derselben Schicht gebildetes, zusammengesetztes Bild in dieser Patentschrift als monochromatisches Bild bezeichnet.

Trotz der auf der Hand liegenden Vorzüge der Verwendung eines praktisch kornfreien monochromatischen Farbbilds zur Herstellung von Vergrößerungen sowie des damit verbundenen Vorteils einer vollständigen Silberrückgewinnung wurde das Verfahren kaum gewerblich angewandt. Der Grund liegt vermutlich darin, dass die Farbentwicklung aktiver ist als die normale Silberhalogenidentwicklung und zu einem unerwünscht hohen Grad von Schleierbildung im monochromatischen Bildmaterial führt. Damit ist eine Verminderung des Kontrastes verbunden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht nun darin, Farbkuppler enthaltendes, photographisches Silberhalogenidmaterial bereit zu stellen, das nach Farbentwicklung und Bleichung des Silberbilds ein monochromatisches Farbbild liefert, bei dessen Verwendung jedoch die Auswirkung der hohen Aktivität der Farbentwicklung auf ein

Mindestmass reduziert wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher photographisches Silberhalogenidmaterial zur Herstellung eines monochromatischen Farbbilds nach einem Chromogenverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass das Material in mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht einen Farbkuppler, der mit oxydiertem Farbenentwickler vom Typ eines primären aromatischen Amins unter Bildung eines gelblichen Farbstoffs kuppelt, und der Licht im Bereich von 350 bis 560 nm absorbiert, einen reaktionsfähigeren (wie weiter unten definiert) Kuppler, der mit oxydiertem Farbenentwickler vom Typ eines primären Amins unter Bildung eines Farbstoffs reagiert, dessen Absorption vorwiegend oberhalb 560 nm liegt, sowie gegebenenfalls weitere Farbkuppler enthält, wobei das Verhältnis des einen gelblichen Farbstoff erzeugenden Kupplers zum reaktionsfähigeren Kuppler, in Gewichtsteilen ausgedrückt, 10:0,1 bis 10:2,0 beträgt.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Erzeugung eines monochromatischen Farbbilds durch Verwendung des erfindungsgemässen photographischen Materials.

Unter einem Farbstoff, dessen Absorption vorwiegend oberhalb 560 nm liegt, versteht man einen solchen, der zu mindestens 90% oberhalb 560 nm absorbiert. Normalerweise wählt man einen reaktionsfähigen Kuppler, welcher einen Farbstoff erzeugt, bei dem die gesamte Absorption oberhalb 560 nm liegt, jedoch ist es zwecks Erhöhung der Bildichte manchmal wünschenswert, dass ein gewisser Teil der Absorption unterhalb 560 nm erfolgt.

Der im folgenden verwendete Begriff "reaktionsfähigerer Kuppler" bezeichnet einen Kuppler, der mit oxydiertem Farbenentwickler leichter kuppelt als die in derselben Schicht ebenfalls vorhandenen Gelbkuppler und dabei einen oberhalb 560 nm absorbierenden Farbstoff bildet. Ein Test, der die vergleichbaren Reaktionsfähigkeiten von

Kupplerverbindungen erläutert, wird weiter unten beschrieben.

Als reaktionsfähigerer Kuppler wird ein aktiver Blaugrünkuppler besonders bevorzugt. Das Reaktionsprodukt aus einem Blaugrünkuppler und oxydiertem Farbentwickler ist ein Farbstoff, der im Bereich von 620 bis 690 nm, d.h. oberhalb 560 nm, absorbiert.

Da es beim photographischen Vergrössern für den Benutzer schwierig ist, einen Film mit nur einem gelben Bild scharf einzustellen, befinden sich vorzugsweise in der Silberhalogenidemulsionsschicht, die den einen gelblichen Farbstoff erzeugenden Kuppler und den reaktionsfähigeren Kuppler enthält, ein weiterer Kuppler bzw. ein Kupplergemisch, der bzw. das mit dem einen gelblichen Farbstoff erzeugenden Kuppler entweder ein grünes Bild oder, was besonders vorteilhaft ist, ein braunes Bild erzeugt. So kann zusätzlich ein Blaugrünkuppler vorhanden sein, der entweder nicht reaktionsfähig oder weniger reaktionsfähig ist als der einen gelblichen Farbstoff erzeugende Kuppler. Bei Vorhandensein eines solchen Blaugrünkupplers betragen die bevorzugten Verhältnisse der drei Kupplerverbindungen 10 Teile Kuppler, der einen gelblichen Farbstoff ergibt, 2 bis 4 Teile Blaugrünkuppler und 0,1 bis 2,0 Teile reaktionsfähigerer Kuppler. Dies ergibt ein grünes Endbild. Um ein braunes Endbild herzustellen, muss in der diese drei Kuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht ausserdem ein Purpurkuppler vorliegen. Dieser Purpurkuppler soll entweder weniger reaktionsfähig oder nicht reaktionsfähig sein als der Kuppler, der einen gelblichen Farbstoff erzeugt. Bei Vorhandensein eines solchen Purpurkupplers betragen die bevorzugten Verhältnisse der vier Kupplerverbindungen 10 Teile des einen gelblichen Farbstoff erzeugenden Kupplers, 2 bis 4 Teile Purpurkuppler, 2 bis 4 Teile Blaugrünkuppler und 0,1 bis 2,0 Teile reaktionsfähigerer Kuppler. Dabei wird als die reaktionsfähigere Kupplerverbindung ebenfalls ein Blaugrünkuppler besonders bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist in der den gelblichen Farbstoff liefernden Kuppler, den Purpurkuppler, den Blaugrünkuppler und den reaktionsfähigeren Kuppler enthaltenden Schicht auch noch ein sogenannter DIR-Kuppler [Development Inhibitor-Releasing = einen Entwicklungsverzögerer freisetzend] vorhanden. Dies ist eine Kupplerverbindung, die mit dem oxydierten Farbentwickler unter Freisetzung einer entwicklungsverzögernden Verbindung (DI) reagiert. Vorzugsweise liegt als DIR-Kuppler ein Farbkuppler und besonders bevorzugt ein gelber DIR-Farbkuppler vor.

Beispiele für DIR-Farbkuppler finden sich in den britischen Patentschriften 980 507 und 1 250 318.

Vorzugsweise wird nur eine geringe Menge an DIR-Kuppler in der die anderen Farbkuppler und die reaktionsfähigere Kupplerverbindung enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht eingearbeitet.

Bevorzugtes photographisches Silberhalogenidmaterial enthält somit in mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht 10 Teile des den gelblichen Farbstoff liefernden Kupplers, 2 bis 4 Teile weniger reaktionsfähiger Blaugrünkuppler, 2 bis 4 Teile Purpurkuppler, 0,5 bis 1,5 Teile des aktiveren Blaugrünkupplers und 0,1 bis 1,0, oder vorzugsweise 0,1 bis 0,4 Teile eines gelben DIR-Farbkupplers.

Das bevorzugte photographische Silberhalogenidmaterial weist ein Giessgewicht von 4 bis 5 g/m^2 Silber und ein Giessgewicht von 1,0 bis 2,5 g/m^2 des den gelblichen Farbstoff liefernden Kupplers auf.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines monochromatischen Farbbilds, wobei man das photographische Silberhalogenidmaterial, das in mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht einen den gelblichen Farbstoff liefernden Kuppler und eine geringe Menge eines wie oben definierten reaktionsfähigeren Kupplers enthält, bildweise belichtet, das belichtete

Material mit einer ein primäres aromatisches Amin als Farentwickler enthaltenden Farentwicklungslosung farentwickelt und das so entstandene Silberbild zu einem monochromatischen Farbbild bleicht. Vorzugsweise ist dabei der Farentwickler ein para-Phenylendiamin-Entwickler.

Bei diesem Verfahren bilden sich an den wenig oder nicht belichteten Stellen nur geringe Mengen an oxydiertem Entwickler. Dies ist grösstenteils der Schleierbildung zuzuschreiben, d.h. diese latenten Bildstellen sind nicht durch bildweise Belichtung sondern durch andere Faktoren hervorgerufen worden. An solchen Stellen konkurrieren die Farbkuppler um den jeweils gebildeten oxydierten Entwickler. Der reaktionsfähigste Farbkuppler wird mit dem grösseren Teil des Farentwicklers reagieren. Verwendet man also das bevorzugte photographische Material in diesem Verfahren, d.h. wird als reaktionsfähigerer Kuppler ein Blaugrünkuppler eingesetzt, so färbt sich der Schleierbereich blaugrün. Da blaugrün jedoch kein blaues Licht absorbiert, ist dieser Bereich für das zur Herstellung von Kopien eines nach dem erfindungsgemässen Verfahren produzierten Negativs verwendete Kopierpapier "nicht sichtbar". Die Einarbeitung von zu viel aktivem Blaugrünkuppler in die Silberhalogenidemulsionsschicht des photographischen Materials führt jedoch zu einem untragbaren Empfindlichkeitsverlust, da er an den Stellen, wo das gelbe Bild entstehen soll, mit dem einen gelblichen Farbstoff erzeugenden Kuppler konkurriert.

Wie oben angegeben, ist es jedoch vorteilhaft, wenn in der Silberhalogenidemulsionsschicht eine im Vergleich zur Menge des einen gelblichen Farbstoff erzeugenden Kupplers geringere Menge eines weniger reaktionsfähigen Blaugrünkupplers und eines Purpurkupplers vorhanden ist. Diese Kuppler konkurrieren mit dem einen gelblichen Farbstoff erzeugenden Kuppler und lassen an den bildweise belichteten Stellen ein braunes Farbbild entstehen.

Wie angegeben, "sieht" das photographische Silberhalogenidkopierpapier nur die blauabsorbierende Komponente (gelblicher Farbstoff) des braunen Bilds. Die rotabsorbierenden Komponenten (Blaugrünfarbstoff und Purpurfarbstoff) des braunen Bilds dienen der Erhöhung des visuellen Kontrasts des Farbbilds im Negativ, damit der Benutzer das Bild auf dem Kopierpapier leichter scharf einstellen kann.

Wie angegeben ist in der Silberhalogenidemulsionsschicht des photographischen Materials vorzugsweise noch eine geringe Menge eines DIR-Kupplers vorhanden. Beim erfindungsgemässen Verfahren wird die Freisetzung der DI-Verbindung im Schleierbereich durch die Gegenwart des reaktionsfähigeren Kupplers stark verringert. An den Stellen höherer Belichtung wird jedoch die DI-Verbindung aus dem DIR-Kuppler freigesetzt. Dies führt zu einem kontrastreicherem Bild in den Bereichen niedriger Belichtung und zu einem erhöhten Randeffect in Bereichen hoher Belichtung, wo maximale Kompensation für den durch Streuung verursachten Schärfeverlust erforderlich ist.

In dem nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Material leisten somit bei Verwendung des besonders bevorzugten erfindungsgemässen Materials der einen gelblichen Farbstoff ergebende Kuppler, der Purpurkuppler und der gelbe DIR-Kuppler sämtlich einen Beitrag zur gelborangefarbenen Komponente des braunen Farbbilds, das für das Kopierpapier sichtbar ist, während sowohl der reaktionsfähigere als auch der weniger reaktionsfähige Blaugrünkuppler zur Blaugrünkomponente des braunen Farbbilds beitragen, wobei im Schleierbereich ein vorwiegend blaugrünes Farbbild entsteht.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemässen photographischen Materials enthält dieses zwei Silberhalogenidemulsionsschichten, welche beide einen den gelblichen Farbstoff erzeugenden Kuppler und einen reaktionsfähigeren Kuppler enthalten, wobei jedoch bei der Verarbeitung ein ähnliches monochromatisches Bild in beiden Silber-

halogenidemulsionsschichten entsteht. Vorzugsweise enthält jede Silberhalogenidemulsionsschicht dasselbe Gemisch der fünf oben beschriebenen Farbkupplertypen. Besonders bevorzugt wird jedoch ein Silberhalogenid/Kupplerverhältnis, das in den beiden Schichten verschieden ist. Ebenfalls ist die photographische Empfindlichkeit der beiden Schichten unterschiedlich.

Dabei enthält die Oberschicht im Material eine hochempfindliche und die Unterschicht eine weniger empfindliche Silberhalogenidemulsion. Diese Kombination verleiht dem gesamten photographischen Material einen verbreiterten Empfindlichkeitsbereich, so dass sich Aufnahmegegenstände mit einem breiten Leuchtdichtebereich befriedigend wiedergeben lassen und ein guter Ueberbelichtungsspielraum erzielt wird. Das Silberhalogenid/Kupplerverhältnis in den beiden Schichten ist vorzugsweise unterschiedlich. In der hochempfindlichen Schicht ist das Verhältnis höher als in der weniger empfindlichen Schicht. Das hohe Verhältnis ergibt eine schwache Körnung in der hochempfindlichen Schicht, und das niedrige Verhältnis führt zu einer guten Tonwiedergabe in der weniger empfindlichen Schicht, wo die Körnung von geringerer Bedeutung ist.

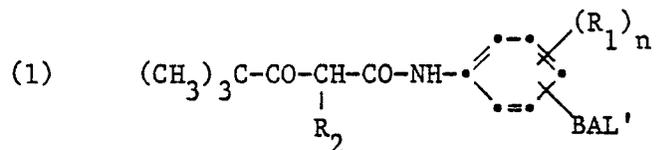
Im erfindungsgemässen photographischen Material ist (sind) vorzugsweise die (beiden) Silberhalogenidschicht(en) mit optischen Sensibilisierfarbstoffen optisch sensibilisiert, vorzugsweise panchromatisch sensibilisiert, d.h. die Empfindlichkeit reicht von 400 bis 700 nm, also über den gesamten sichtbaren Spektralbereich.

Der im photographischen Material verwendete, einen gelblichen Farbstoff erzeugende Kuppler ist vorzugsweise ein Pivaloylacetanilid- oder Benzoylacetanilid-Gelbkuppler.

Pivaloylacetanilid-Gelbkuppler sind beispielsweise in der britischen Patentschrift 1 078 338 beschrieben.

Benzoylacetanilid-Gelbkuppler sind beispielsweise in der U.S. Patentschrift 2 407 210 beschrieben.

Ein geeigneter Pivaloylacetanilid-Gelbkuppler entspricht der allgemeinen Formel



worin R_1 ein Substituent, n 0, 1 oder 2, R_2 Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe (einschliesslich einer DI-Gruppe) und BAL' eine Ballastgruppe ist, um den Kuppler in der Schicht, in der er eingegossen ist, substantiv zu machen.

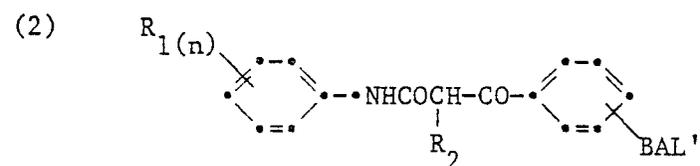
Die Ballastgruppe ist z.B. ein an eine $-\text{NHC}(\text{O})-(\text{CH}_2)_m$ -Gruppe gebundener 2,4-Dialkylphenoxyrest, wobei die Alkylgruppen mindestens je 5 Kohlenstoffatome aufweisen und m eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist.

Vorzugsweise ist n 1 und R_1 Niederalkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Chlor oder Brom.

Ein besonders bevorzugter Rest R_1 ist Chlor.

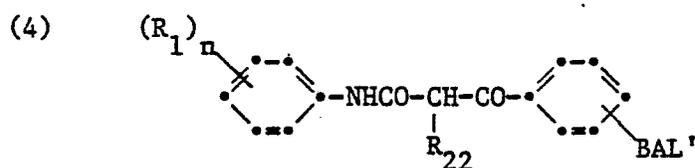
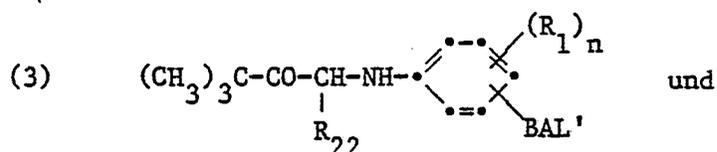
Beispiele für geeignete Gelbkuppler der Formel (1) finden sich in den U.S. Patentschriften 3 265 506 und 3 384 657.

Ein geeigneter Benzoylacetanilid-Gelbkuppler entspricht der allgemeinen Formel

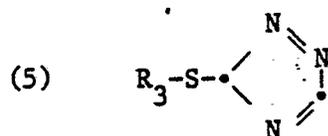


worin R_1 , n , R_2 und BAL' die oben angegebenen Bedeutungen haben.

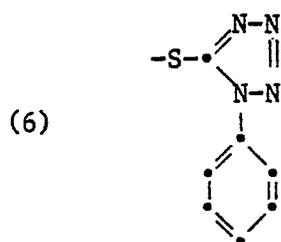
Geeignete DIR-Kuppler entsprechen den allgemeinen Formeln



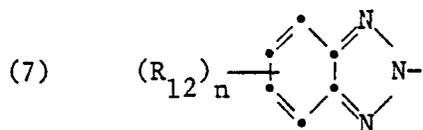
worin R_1 , n und BAL' die oben angegebenen Bedeutungen haben und R_{22} eine DI-Verbindung, z.B. eine Alkylthiotriazol-, Mercapto-, Mercapto-tetrazol- oder Benzotriazolgruppe darstellt. Beispiele für verwendbare, gegebenenfalls vorhandene DI-Verbindungen sind a) Alkylthiotriazole der allgemeinen Formel



worin R_3 Alkyl mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, wie z.B. Pentyl, Hexyl oder Heptyl, (wie in der britischen Patentschrift 1 520 880 beschrieben), b) Gruppen der allgemeinen Formel $-S-R_4$, worin R_4 Alkyl mit 4 bis 8, vorzugsweise 5 oder 6 Kohlenstoffatomen oder Aryl, z.B. Phenyl oder Naphthyl, ist (wie in der britischen Patentschrift 953 454 beschrieben), c) 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol der Formel



und d) 1,2,3-Benztriazolylgruppen der allgemeinen Formel

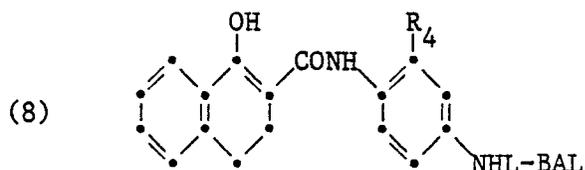


worin R_{12} wahlweise Substituenten darstellt und n 1 bis 3 ist. Verbindungen dieses Typs sind in der britischen Patentschrift 1 250 318 beschrieben.

Vorzugsweise ist R_{12} Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen photographischen Materials ist der Gelbkuppler in der bzw. jeder Silberhalogenidemulsionsschicht ein Pivaloylkuppler der Formel (1), worin R_2 Wasserstoff ist. Der DIR-Kuppler ist ein Pivaloylkuppler der Formel (3), worin R_{22} entweder ein Alkylthiotriazol der Formel (5) oder 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol darstellt.

Besonders geeignete, im erfindungsgemässen photographischen Material verwendbare, reaktive Blaugrünkuppler sind Naphthol-Blaugrünkuppler der allgemeinen Formel



worin R_4 Wasserstoff, Halogen oder Alkoxy, L eine Brückengruppe und BAL eine Ballastgruppe darstellt.

Als Halogen ist R_4 vorzugsweise Chlor oder Brom. Geeignete Alkoxygruppierungen R_4 sind Methoxy und Aethoxy. Bevorzugte Brückengruppen L entsprechen der Formel $-\text{COCHR}_{32}-$, worin R_{32} für Wasserstoff

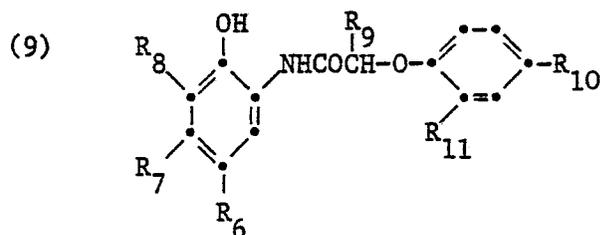
oder Niederalkyl steht. Die Ballastgruppe ist vorzugsweise ein Dialkylphenoxyrest, worin die Alkylgruppen mindestens je 5 Kohlenstoffatome enthalten.

Beispiele für Naphthol-Blaugrünkuppler der Formel (8) finden sich in der britischen Patentschrift 1 543 040.

Beispiele für nützliche, weniger reaktionsfähige, im erfindungsgemässen photographischen Material zu verwendende Blaugrünkuppler sind beispielsweise in der deutschen Patentschrift 1 137 311 angegeben.

Als weniger reaktionsfähige Blaugrünkuppler werden jedoch solche bevorzugt, die beim Kuppeln einen Farbstoff liefern, dessen Absorptionsmaximum unterhalb 700 nm liegt. Deshalb wird vorzugsweise nicht ein Naphthol-Kuppler, sondern ein Phenol-Blaugrünkuppler verwendet.

Eine geeignete Klasse von zweckmässigen Phenol-Blaugrünkupplern umfasst solche der allgemeinen Formel



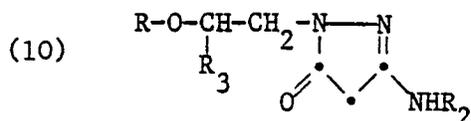
worin R₆ Wasserstoff oder Halogen ist, R₇ und R₈ je Wasserstoff, Halogen oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, R₉ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und R₁₀ und R₁₁ je Alkyl mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Als Halogen ist R₆ vorzugsweise Chlor oder Brom. Bevorzugte Alkylgruppen für die Reste R₇, R₈ und R₉ sind Methyl, Aethyl, Propyl und Butyl. Als Alkylgruppen R₁₀ und R₁₁ eignen sich Pentyl, Hexyl,

Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl und die entsprechenden Isomeren.

Zahlreiche Purpurkuppler sind bei dem erfindungsgemässen photographischen Material verwendbar. Beispiele für solche Purpurkuppler sind in der U.S. Patentschrift 2 908 573 und in den britischen Patentschriften Nr. 680 488 und 1 129 333 beschrieben.

Besonders eignen sich solche Purpurkuppler, die in der britischen Patentschrift Nr. 865 721 beschrieben sind und die der allgemeinen Formel



entsprechen, worin R Wasserstoff oder eine Carbonsäureacylgruppe R'-CO-, wobei R' Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, R₂ eine Carbonsäureacylgruppe R'-CO- und R₃ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl ist.

Vorzugsweise ist R' Methyl oder Aethyl. Für R₃ als Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen werden Methyl, Aethyl und Butyl bevorzugt. Bedeutet R₃ substituiertes Phenyl, so kommen Chlor, Methoxy, Aethoxy oder Methyl als Substituenten an der Phenylgruppe in Betracht.

Vorzugsweise liegen sämtliche Farbkuppler in der (den) Silberhalogenidemulsionsschicht(en) als Oeldispersion vor. Die Kuppler können in einer einzigen Oeldispersion hergestellt und zugesetzt oder als getrennte Oeldispersionen zugesetzt werden.

Das erfindungsgemässe photographische Material lässt sich auf jeden der üblichen transparenten Filmträger, einschliesslich Cellulose-triacetat, Celluloseacetat-butyrat und substriertem und orientiertem Polyäthylenterephthalat, giessen.

Vorzugsweise wird als Silberhalogenid ein Silberbromiodid mit einem Halogenidverhältnis von 1,5 bis 10% Jodid auf Bromid verwendet.

Vorzugsweise ist das Silberhalogenid panchromatisch sensibilisiert, wobei man sowohl mindestens einen optisch grünsensibilisierenden Farbstoff als auch mindestens einen optisch rotsensibilisierenden Farbstoff verwendet.

Gegebenenfalls wird die Silberhalogenidemulsion mit Schwefel- und/oder Goldsensibilisatoren sowie mit Polyäthylendioxydverbindungen oder mit anderen chemischen Sensibilisierungsmitteln, wie sie zur Sensibilisierung von hochempfindlichen Kamerafilmemulsionen verwendet werden, chemisch sensibilisiert.

Gegebenenfalls wird die Silberhalogenidemulsion durch Gegenwart von Stabilisatorverbindungen, wie sie zur Stabilisierung solcher Emulsionen verwendet werden, z.B. Tetraazaindenverbindungen und Mercaptotriazolverbindungen, stabilisiert.

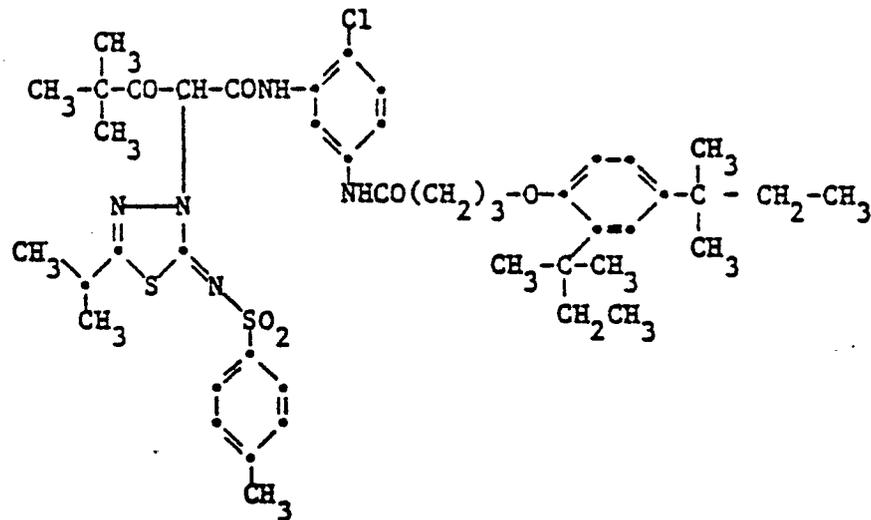
Das Bindemittel für die Silberhalogenidkristalle in der Silberhalogenidemulsion ist vorzugsweise Gelatine. Jedoch können aber sogenannte Gelatinestreckmittel wie Acrylamide und Polyvinylalkohol vorhanden sein. Ferner können Latexpolymere wie solche, die sich von Acryl- und Methacrylsäurealkylestern ableiten, vorliegen.

Das Bindemittel lässt sich mit irgend einem der wohlbekannten Bindemittel für hydrophile Kolloide, wie Formaldehyd, Glyoxal und Triazinderivate, härten.

Die Erfindung sei anhand des nachfolgenden Beispiels erläutert.

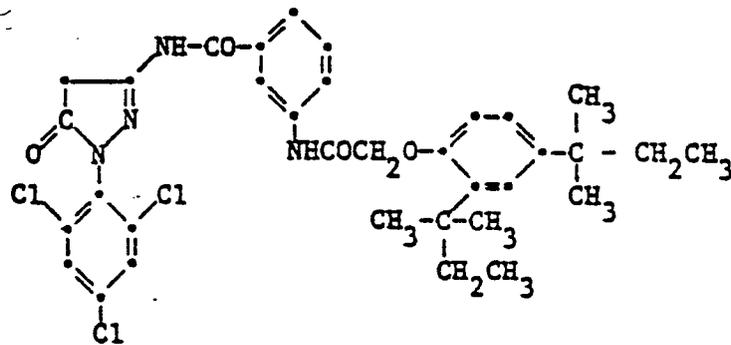
BEISPIEL: Verwendete Kuppler:

(I). Gelbkuppler der Formel



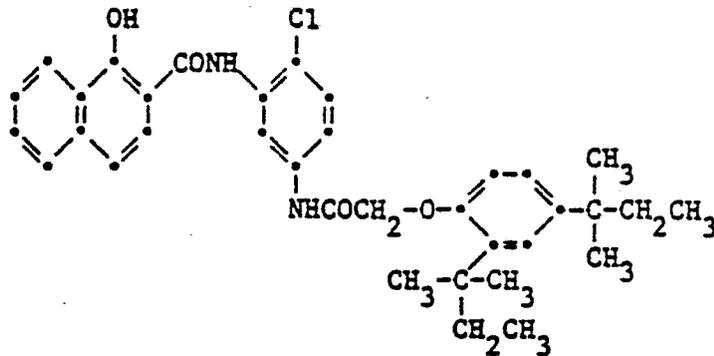
5- γ -[2,4-Bis-(1,1-dimethylpropyl)-phenoxy]-butyramido $\}$ -2-chlor- α -[5-isopropyl-2-(4-tolylsulfonylimino)- Δ^4 -1,3,4-thiadiazoliny-3]- α -pivaloyl-acetanilid,

(II). Purpurkuppler der Formel



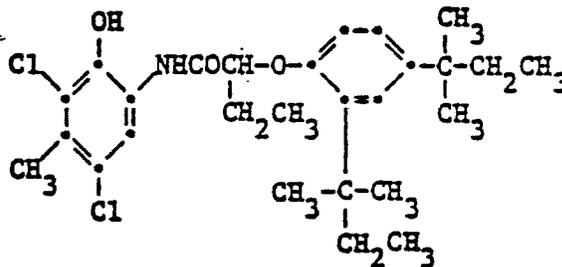
3- $\{$ 3-[2,4-Bis-[1,1-dimethylpropyl]-phenoxy]-acetamido]-benzamido $\}$ -1-(2,4,6-trichlorophenyl)-2-pyrazolinon-(5),

(III). aktiver Blaugrünkuppler der Formel



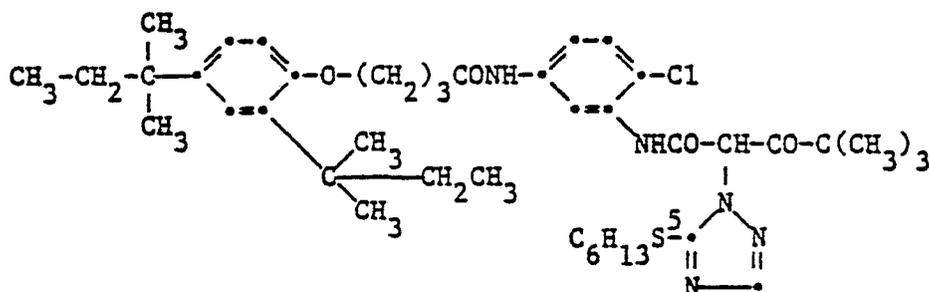
2-5-[(2,4-Bis-(1,1-dimethylpropyl)-phenoxy)-phenoxy]-acetamido]-2-chlorphenyl-carbamoyl}-naphthol-1),

(IV). weniger reaktionsfähiger Blaugrünkuppler der Formel



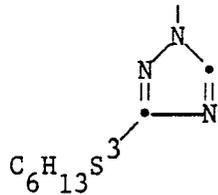
6-α-[2,4-Bis-(1,1-dimethylpropyl)-phenoxy]-butyramido}-2,4-dichlor-3-methylphenol,

(V). gelber DIR-Kuppler der Formel



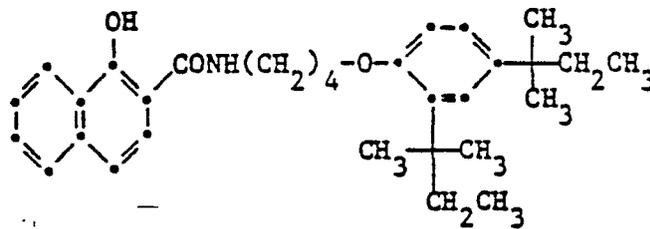
5-γ-[2,4-Bis-(1,1-dimethylpropyl)-phenoxy]-butyramido}-2-chlor-α-(3-hexylthio-1,2,4-triazolyl-1)-α-pivaloylacetanilid,

(der Triazolylrest lässt sich auch in der isomeren Form



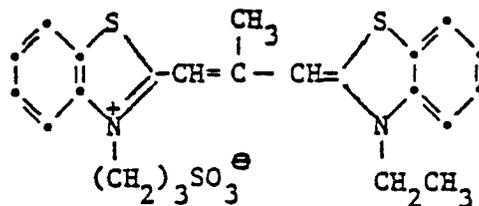
schreiben), und

(VI). Blaugrünkuppler der Formel



2- $\left\{4-[2,4\text{-Bis-(1,1-dimethylpropyl)-phenoxy]-butylcarbamoyl}\right\}$ -naphthol-
(1).

Die verwendete Silberhalogenidemulsion ist mit 0,15 mg des Farbstoffs der folgenden Formel panchromatisch sensibilisiert:



Anhydro-(3-äthyl-2-benzothiazol)-[3-(3-sulfopropyl)-2-benzothiazol]- β -methyltrimethincyaninhydroxyd.

Das Empfindlichkeitsmaximum dieses Farbstoffs liegt bei 580 bis 620 nm.

Beispiel 1: In eine 70 mg Gelatine und 70 mg Silber enthaltende, panchromatisch sensibilisierte Silberhalogenidemulsion werden 26,4 mg Gelbkuppler (I), 8,8 mg Purpurkuppler (II), 2,2 mg aktivem Blaugrünkuppler (III), 6,6 mg weniger reaktionsfähigem Blaugrünkuppler (IV) und 1,2 mg gelbem DIR-Kuppler (V) eingearbeitet. Die Kuppler werden als Oeldispersion zugesetzt, welche folgende Zusammensetzung besitzt:

Kuppler insgesamt	10 g
Tri-isopropylphenylphosphat	7,5 g
Gelatine	4 g
Essigester	5 g
Natrium-alkylnaphthalinsulfonat	10 g
Nonylphenol/Aethylenoxydkondensat	0,5 g
Wasser auf	100 g

Das Gemisch wird mit Hilfe einer Kolloidmühle dispergiert.

Die Dispersion wird unter Rühren von Hand bei 40°C der wässrigen Emulsion zugesetzt. Das Gemisch wird auf herkömmliche Weise auf einen Celluloseacetatträger gegossen und nach dem Erstarren getrocknet. Die Mengenangaben beziehen sich auf 1 dm² Trägerfläche.

Ueber dieses Material (Material A) wird eine schützende Gelatinedeckschicht gegossen.

Ein zweites Material (Material B) wird wie oben hergestellt, jedoch unter Ersatz der 2,2 mg aktiven Blaugrünkupplers (III) durch 2,2 mg weniger reaktionsfähigen Blaugrünkupplers (IV).

Nach Belichtung hinter einem stufenlosen Keil wird das Material bei 37,8°C wie folgt behandelt:

- | | | |
|----|---|---------------|
| 1. | Farbentwickeln | 3 1/4 Minuten |
| | Entwicklerbad: | |
| | Kaliumcarbonat | 37,5 g |
| | Natriummetabisulfit (wasserfrei) | 4,25 g |
| | Kaliumjodid | 2,0 mg |
| | Natriumbromid | 1,3 g |
| | Hydroxylaminsulfat | 2,0 g |
| | 4-(N-Aethyl-N-β-hydroxyäthylamino)-
2-methylanilinsulfat | 4,75 g |
| | Wasser auf | 1 Liter |
| 2. | Bleichen | 6 1/2 Minuten |
| | Bleichbad: | |
| | Ammoniumbromid | 150 g |
| | Ammoniumsalz des Eisen-III-Komplexes
der Aethylendiamintetraessigsäure | 175 ml |
| | Essigsäure (Eisessig) | 10,5 ml |
| | Natriumnitrat | 35 g |
| | Wasser auf | 1 Liter |
| 3. | Wässern | 3 1/4 Minuten |
| 4. | Fixieren | 6 1/2 Minuten |
| | Fixierbad: | |
| | Ammoniumthiosulfat (50% in Wasser) | 16,2 ml |
| | Diäthylentriaminpentaessigsäure | 1,25 g |
| | Natriummetabisulfit (wasserfrei) | 12,4 g |
| | Natriumhydroxyd | 2,4 g |
| | Wasser auf | 1 Liter |
| 5. | Wässern | 3 1/2 Minuten |

6. Stabilisieren

Stabilisierbad:

Formaldehyd (35%ige wässrige Lösung) 5,0 ml
Wasser auf 1 Liter.

Die sensitometrischen Eigenschaften der verarbeiteten Filmkeile werden mittels eines Abtastsensitometers bestimmt, welches so geeicht ist, dass es wie Schwarzweisskopierpapier anspricht.

Ergebnisse

	<u>Schleier</u>	<u>Log Empfindlichkeit</u>	<u>Kontrast</u>
Material A [mit aktivem Blaugrün- kuppler (III)]	0,01	10	0,75
Material B [ohne aktiven Blaugrün- kuppler (III)]	0,19	10,8	0,65

Die Tabelle zeigt, dass bei Anwendung des erfindungsgemässen photographischen Materials eine starke Abnahme des Kopierschleiers und eine vorteilhafte Zunahme des Kopierkontrasts mit nur einer geringen Verminderung der Schwellenempfindlichkeit erzielt wird.

Test der Kuppleraktivität

Man stellt ein Gemisch der oeldispersierten, einen gelben Farbstoff erzeugenden Kuppler (I) und (V) im Gewichtsverhältnis 25:1,5 her. 26,5 mg-Proben werden jeweils mit 11 mg-Proben des zu prüfenden Kupplers versetzt. Ein Bezugsmuster wird durch Zugabe von 11 mg weniger reaktionsfähigem Blaugrünkuppler (IV) zu einer 26,5 ml-Probe von (I) und (V) hergestellt.

Das Gemisch wird jeweils in soviel Silberhalogenidemulsion nach Beispiel 1 dispergiert, dass 65 mg Silber vorliegen, und auf eine 1 dm^2 Glasplatte gegossen.

Die Platten werden unter einem Keil belichtet und auf übliche Weise verarbeitet. Die Blaudichten werden mittels eines für rotes Licht unempfindlichen Densitometers bestimmt. Bevorzugt werden solche aktive Kuppler, die eine Abnahme des gelben Schleiers um mindestens 50% ergeben. Bei den untenstehenden Ergebnissen ist der Blaugrünkuppler (VI) aktiver als die Kontrolle, ergibt jedoch eine ungenügende Abnahme der Dichte. Das den Kuppler (III) enthaltende Gemisch erweist sich als aktiver und gehört dem nach der vorliegenden Erfindung bevorzugten Typus an.

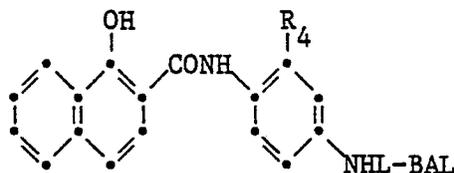
<u>Kupplergemisch</u>	<u>Schleier</u>	<u>D_{max}</u>
[(I) + (V)] nur als Kontrolle	0,43	2,05
[(I) + (V)] + (IV)	0,40	2,11
[(I) + (V)] + (VI)	0,30	1,82
[(I) + (V) + (III)]	0,15	1,79

Patentansprüche

1. Photographisches Silberhalogenidmaterial zur Herstellung eines monochromatischen Farbbilds nach einem Chromogenverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass das Material in mindestens einer Silberhalogenid-emulsionsschicht einen Farbkuppler, der mit oxydiertem Farbwentwickler vom Typ eines primären aromatischen Amins unter Bildung eines gelblichen Farbstoffs koppelt, und der Licht im Bereich von 350 bis 560 nm absorbiert, einen reaktionsfähigeren Kuppler, der mit oxydiertem Farbwentwickler vom Typ eines primären Amins unter Bildung eines Farbstoffs reagiert, dessen Absorption vorwiegend oberhalb 560 nm liegt, sowie gegebenenfalls weitere Farbkuppler enthält, wobei das Verhältnis des einen gelblichen Farbstoff erzeugenden Kupplers zum reaktionsfähigeren Kuppler, in Gewichtsteilen ausgedrückt, 10:0,1 bis 10:2,0 beträgt.

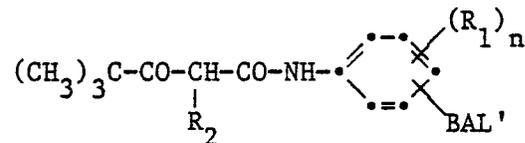
2. Photographisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als reaktionsfähigere Kupplerverbindung ein aktiver Blaugrünkuppler vorliegt.

3. Photographisches Material nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als aktiver Blaugrünkuppler ein Blaugrünkuppler der allgemeinen Formel

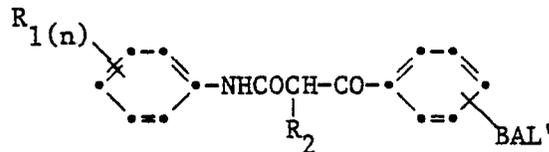


vorliegt, worin R_4 Wasserstoff, Halogen oder Alkoxy, L eine Brückengruppe und BAL eine Ballastgruppe darstellt.

4. Photographisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbkuppler, der mit dem oxydierten Farentwickler vom Typ eines primären aromatischen Amins unter Bildung eines gelblichen Farbstoffs kuppelt, ein Pivaloylacetanilid-Gelbkuppler der allgemeinen Formel



oder ein Benzoylacetanilid-Gelbkuppler der allgemeinen Formel



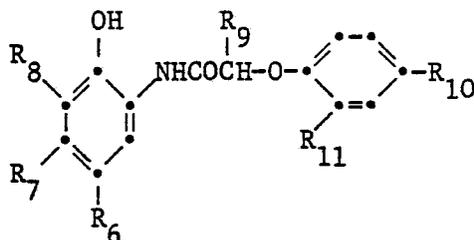
ist, worin R_1 ein Substituent, n 0, 1 oder 2, R_2 Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe und BAL' eine an eine $-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_m-$ Gruppierung gebundene Ballastgruppe ist, wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist.

5. Photographisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es ferner in mindestens einer Silberhalogenidschicht einen weiteren Kuppler bzw. ein Kupplergemisch enthält.

6. Photographisches Material nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als weiterer Kuppler ein weniger reaktionsfähiger Blaugrünkuppler vorliegt.

7. Photographisches Material nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der weniger reaktionsfähige Blaugrünkuppler ein Phenol-Blaugrünkuppler der allgemeinen Formel

- 24 -

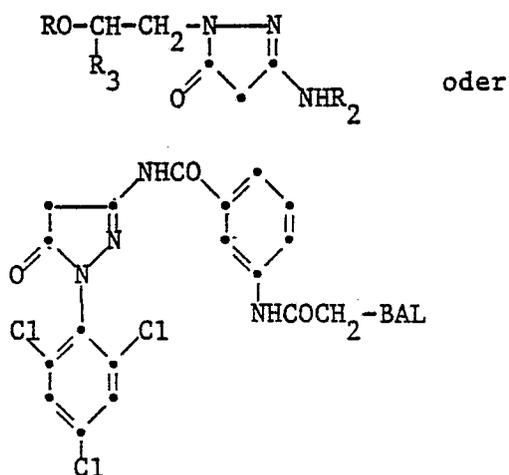


ist, worin R_6 Wasserstoff oder Halogen ist, R_7 und R_8 je Wasserstoff, Halogen oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R_9 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und R_{10} und R_{11} je Alkyl mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen sind.

8. Photographisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass 10 Teile des einen gelblichen Farbstoff erzeugenden Kupplers, 0,1 bis 2,0 Teile des aktiven Blaugrünkupplers und 2 bis 4 Teile des weniger reaktionsfähigen Blaugrünkupplers vorliegen.

9. Photographisches Material nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als zusätzlicher Farbkuppler ein Purpurkuppler vorliegt.

10. Photographisches Material nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der zusätzliche Purpurkuppler eine Verbindung der allgemeinen Formeln

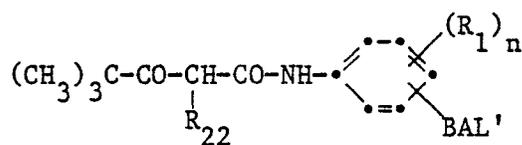


ist, worin R Wasserstoff oder eine Carbonsäureacylgruppe der Formel R'-CO-, wobei R' Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, R₂ eine Carbonsäureacylgruppe derselben Formel, R₃ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl und BAL ein Dialkylphenoxyrest ist, wobei die Alkylrest jeweils mindestens 5 Kohlenstoffatome enthalten.

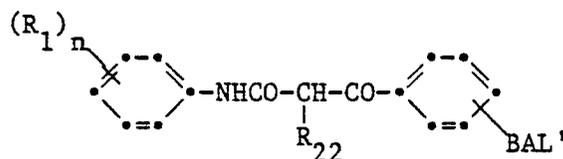
11. Photographisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass 10 Teile des einen gelblichen Farbstoff erzeugenden Kupplers, 0,1 bis 2,0 Teile des aktiven Blaugrünkupplers, 2 bis 4 Teile des weniger reaktionsfähigen Blaugrünkupplers und 2 bis 4 Teile des Purpurkupplers vorliegen.

12. Photographisches Material nach einem der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als weiterer zusätzlicher Farbkuppler ein DIR-Kuppler vorliegt.

13. Photographisches Material nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der gelbe DIR-Kuppler ein Farbkuppler der allgemeinen Formeln



oder



ist, worin R₁ ein Substituent, n 0, 1 oder 2, R₂₂ eine DI-Verbindung und BAL' eine an eine -NHCO(CH₂)_m-Gruppierung gebundene Ballastgruppe ist, wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist.

17. Verfahren zur Herstellung eines monochromatischen Farbbilds, dadurch gekennzeichnet, dass man das photographische Silberhalogenidmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 16 bildweise belichtet, das belichtete Material mit einer einen Farentwickler vom Typ eines primären aromatischen Amins enthaltenden Farentwicklungslösung entwickelt und das so entstandene Silberbild zu einem monochromatischen Farbbild bleicht.