

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: **88120447.3**

⑤① Int. Cl.⁴: **G03C 7/38 , G03C 7/26**

㉔ Anmeldetag: **07.12.88**

③① Priorität: **18.12.87 DE 3743006**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.06.89 Patentblatt 89/25

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

⑦① Anmelder: **AGFA-GEVAERT AG**

D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑦② Erfinder: **Wolff, Erich, Dr.**

Balkhauser Weg 6

D-5650 Solingen(DE)

Erfinder: **Lowski, Dieter**

Berliner Ring 5

D-5150 Bergheim(DE)

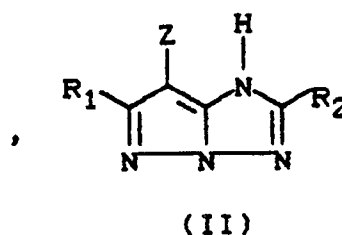
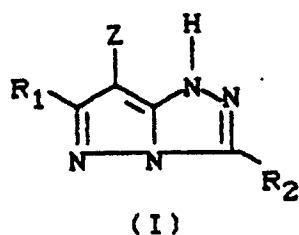
Erfinder: **Elias, Harry**

von-Diergardt-Strasse 48

D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑤④ **Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial.**

⑤⑦ Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, das in wenigstens einer Silberhalogenidemulsionsschicht einen Purpurkuppler der Formeln (I) oder (II)



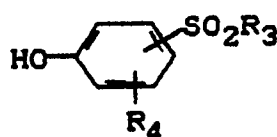
worin

R₁ Alkyl, Aryl oder ein Ballastrest,

R₂ ein Ballastrest, Alkyl oder Aryl,

Z Wasserstoff oder eine Gruppe die bei Reaktion mit dem Entwickleroxidaionsprodukt abgespalten werden kann, bedeuten,

und eine Verbindung der Formel (III)



(III)

enthält, worin

EP 0 320 776 A2

R₃ Alkyl, Alkoxy, Aryl, gegebenenfalls substituiertes Amino oder den Rest eines Heterocyclus,

R₄ COR₅, NHR₆, S(O)_nR₇

R₅, OR₈, NHR₈, Alkyl, Aryl oder Heterocyclus,

R₆ SO₂R₈, COR₈ oder CONHR₈,

R₇ Alkyl, Aryl oder NHR₈,

R₈ Alkyl oder Aryl und

n 0, 1 oder 2

bedeuten, mit Ausnahme von Verbindungen bei denen R₃ für einen an der Methylengruppe substituierten Carboxy-methoxyphenyl-, Carboxymethoxy-, Alkoxy-carbonyl-methoxy-oder Alkoxy-carbonylmethoxyphenyl-rest steht.

Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit hoher Empfindlichkeit und großer Farbdichte, das besonders im Purpurbereich gute spektrale Absorptionseigenschaften aufweist.

In der auf lichtempfindlichen Silberhalogeniden basierenden Farbfotografie entstehen die Farben gelb, purpur und blaugrün durch Reaktion des Entwickleroxidaionsproduktes mit den entsprechenden Kupplern. Als Purpurkuppler werden üblicherweise Pyrazolon-Verbindungen eingesetzt, die jedoch zahlreiche Probleme aufwerfen. Erstens haben sie eine unerwünschte Absorption im Wellenlängenbereich von 400 bis 500 nm zusätzlich zu der gewünschten und überwiegenden Absorption im Bereich 540 bis 560 nm. Zweitens zeigen die mit diesen Kupplern hergestellten Farbstoffe eine niedrige maximale Farbdichte. Drittens ist die Langzeitstabilität dieser Kuppler unbefriedigend, denn nicht belichtetes fotografisches Material zeigt bei längerer Lagerung, insbesondere in Gegenwart geringster Mengen Formaldehyd, eine Änderung im Farbton und eine Verminderung der Farbbildung bei der Farbentwicklung.

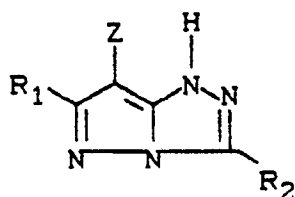
Zur Überwindung dieser Nachteile wurden bereits eine große Anzahl von Vorschlägen gemacht, wobei der vielversprechendste Ansatz in der Verwendung von Purpurkupplern einer anderen Struktur besteht. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Pyrazolotriazol-Purpurkuppler keine unerwünschte Absorption zeigen, im wesentlichen formaldehyd-beständig sind und eine große Farbbildungskonstanz aufweisen. Andererseits zeigen diese Kuppler den Nachteil, daß mit ihnen nur instabile Dispersionen hergestellt werden können, die in die Silberhalogenidemulsionen eingearbeitet werden sollen. Außerdem liegen die Absorptionswellenlängen der mit diesen Kupplern hergestellten Farbstoffe kürzer als der gewünschte Wert.

Um auch diese Schwierigkeiten zu beheben, wird in der EP-A-145 342, in der sich eine Reihe von weiteren Literaturhinweisen finden, vorgeschlagen, Pyrazolotriazol-Purpurkuppler einer bestimmten Struktur in bestimmten phenolischen Verbindungen (sog. Ölbildnern) zu dispergieren und so in die Silberhalogenidemulsion einzuarbeiten.

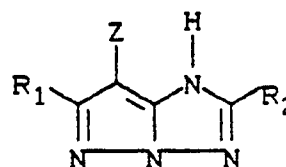
Zwar gelingt es auf diese Weise, die vorgenannten Schwierigkeiten bis zu einem gewissen Grade auszuräumen, jedoch kranken die vorgeschlagenen Lösungen entweder an zu niedriger Empfindlichkeit, zu großem Schleier, zu niedriger Formaldehydbeständigkeit sowie unzureichender Stabilität der daraus hergestellten Kupplerdispersate.

Es wurde nun gefunden, daß sich auch diese Schwierigkeiten überwinden lassen, wenn für Pyrazolotriazol-Purpurkuppler spezielle Ölbildner verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, das in wenigstens einer Silberhalogenidemulsionsschicht einen Purpurkuppler der Formeln (I) oder (II)



(I)



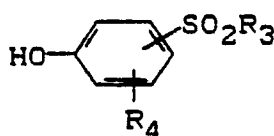
(II)

worin

R₁ Alkyl, Aryl oder ein Ballastrest,

R₂ ein Ballastrest, Alkyl oder Aryl,

Z Wasserstoff oder eine Gruppe die bei Reaktion mit dem Entwickleroxidaionsprodukt abgespalten werden kann, bedeuten, und eine Verbindung der Formel (III)



(III)

enthält, worin

R₃ Alkyl, Alkoxy, Aryl, gegebenenfalls substituiertes Amino oder den Rest eines Heterocyclus,

R₄ COR₅, NHR₆, S(O)_nR₇,

R₅ OR₈, NHR₈, Alkyl, Aryl oder Heterocyclus,

5 R₆ SO₂R₈, COR₈ oder CONHR₈,

R₇ Alkyl, Aryl oder NHR₈,

R₈ Alkyl oder Aryl und

n 0, 1 oder 2

bedeuten, mit Ausnahme von Verbindungen bei denen R₃ für einen an der Methylengruppe substituierten
10 Carboxy-methoxyphenyl-, Carboxymethoxy-, Alkoxy-carbonyl-methoxy- oder Alkoxy-carbonylmethoxyphenyl-
Rest steht.

Die Alkylreste R₁ und R₂ haben insbesondere 1 bis 16 C-Atome, z.B. Methyl, Ethyl, Butyl, Dodecyl, iso-
Propyl, tert.-Butyl, iso-Amyl, und können durch Halogenatome, C₁-C₄-Alkylsulfonylgruppen oder Phenoxy-
gruppen substituiert sein, z.B. CF₃, C₃F₇, CH₃-SO₂-CH₂-CH₂-CH₂-.

15 Die Arylreste R₁ und R₂ sind insbesondere gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy,
C₁-C₄-Alkylcarbonylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituier-
te Phenyl oder Naphthylreste.

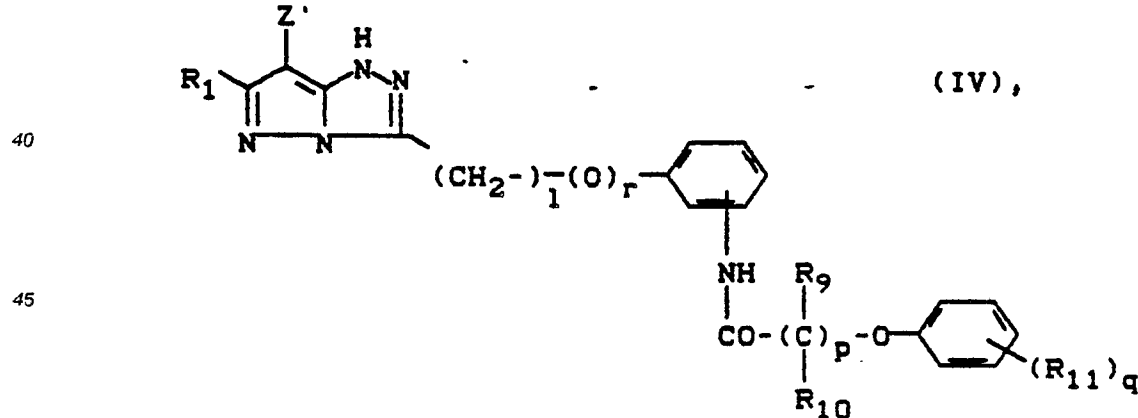
Vorzugsweise ist entweder R₁ oder R₂ eine Ballastgruppe.

Die Abspaltgruppe Z ist vorzugsweise Halogen, beispielsweise Chlor, Brom, Jod oder Fluor, eine
20 Aryloxygruppe, beispielsweise Phenoxy, p-Methoxyphenoxy, p-Butansulfonamidophenoxy oder p-tert.-Butyl-
carboamidophenoxy, eine Arylthiogruppe, beispielsweise Phenylthio oder eine heterocyclische Thiogruppe,
z.B. 1-Ethyltetrazol-5-thiyl. Vorzugsweise ist Z ein Halogenatom, insbesondere Chlor.

Als Ballastreste sind solche Reste anzusehen, die es ermöglichen, die erfindungsgemäßen Verbindun-
gen in den üblicherweise bei fotografischen Materialien verwendeten hydrophilen Kolloiden diffusionsfest
25 einzulagern. Hierzu sind vorzugsweise organische Reste geeignet, die im allgemeinen gradkettige oder
verzweigte aliphatische Gruppen und gegebenenfalls auch isocyclische oder heterocyclische aromatische
Gruppen mit im allgemeinen 8 - 20 C-Atomen enthalten. Mit dem übrigen Molekülteil sind diese Reste
entweder direkt oder indirekt, z.B. über eine der folgenden Gruppen verbunden: -NHCO-, -NHSO₂-, -NR-,
wobei R Wasserstoff oder Alkyl bedeutet, -O- oder -S-. Zusätzlich kann der diffusionsfestmachende Rest
30 auch wasserlöslichmachende Gruppen enthalten, wie z.B. Sulfogruppen oder Carboxylgruppen, die auch in
anionischer Form vorliegen können. Da die Diffusionseigenschaften von der Molekülgröße der verwendeten
Gesamtverbindung abhängen, genügt es in bestimmten Fällen, z.B. wenn das verwendete Gesamtmolekül
groß genug ist, als Ballastreste auch kürzerkettige Reste zu verwenden.

Vorzugsweise entspricht der Pyrazolotriazol-Kuppler der Formel (IV)

35



worin

Z' eine Gruppe ist, die durch Reaktion mit dem Entwickleroxidaionsprodukt abgespalten wird,

R₉ und R₁₀ Wasserstoff oder Alkyl,

R₁₁ Alkyl, Halogen oder Hydroxy

55 l, p und q eine Zahl 0 bis 4 und

r 0 oder 1 bedeuten.

Vorzugsweise steht l für eine Zahl 0 bis 3, p für eine Zahl 1 bis 3 und q für 1 oder 2.

Alkyl R₃, R₅, R₇, R₈, R₉, R₁₀ und R₁₁ ist insbesondere C₁-C₆-Alkyl; Alkoxy R₃ ist insbesondere C₁-C₄-

Alkoxy; Aryl R_3 , R_5 , R_7 und R_8 ist insbesondere Phenyl und Phenyl substituiert durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen.

Gegebenenfalls substituiertes Amino R_3 ist insbesondere Amino, C_1 - C_{16} -Alkylamino, Di- C_1 - C_{12} -alkylamino, $-NHCO-R_8$, $NHCO$ -Heterocyclus, $-NH-CO-NHR_8$ und $-NHSO_2-R_8$, wobei R_8 die vorstehende und

5 Heterocyclus die nachfolgende Bedeutung hat.

Geeignete Heterocyclusreste sind insbesondere Pyridyl- und Morpholinyll.

Typische Beispiele erfindungsgemäßer Pyrazolotriazol-Purpurkuppler sind nachstehend aufgeführt.

10

15

20

25

30

35

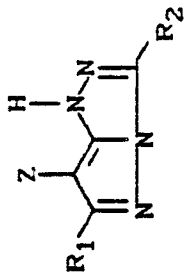
40

45

50

55

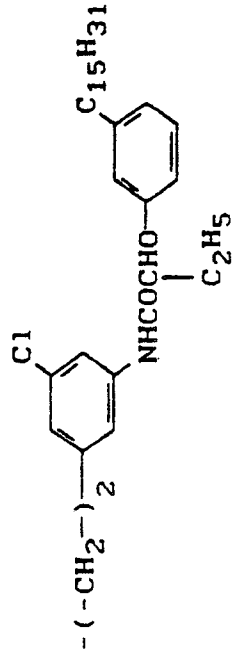
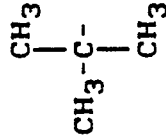
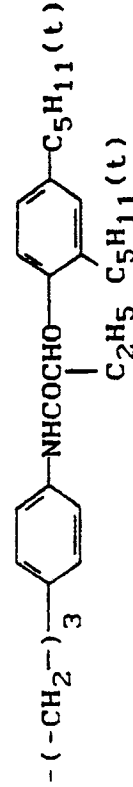
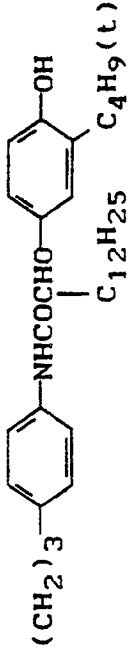
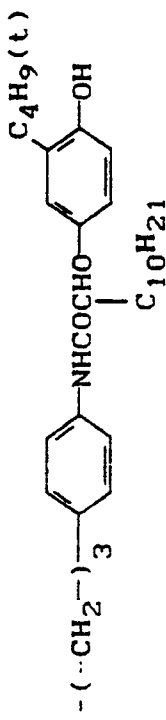
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

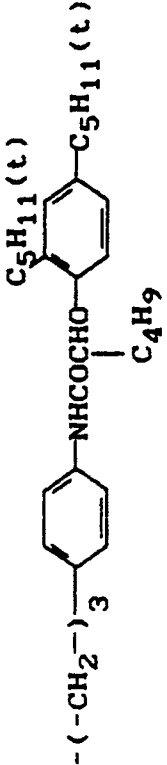
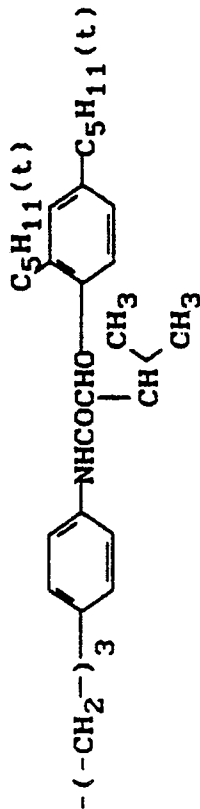
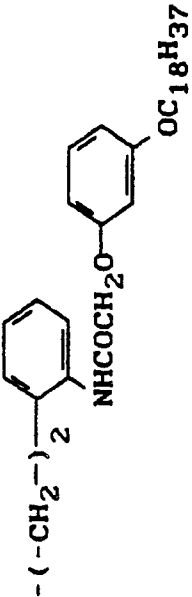


(I)

Kuppler	R_1	Z	R_2
C-1	CH_3^-	Cl-	$-(CH_2)_3-C_6H_4-NHCOCH_2O-C_6H_4-C_5H_{11}(t)-C_5H_{11}(t)$
C-2	CH_3^-	Cl-	$-(CH_2)_3-C_6H_4-NHCO(CH_2)_3O-C_6H_4-C_5H_{11}(t)-C_5H_{11}(t)$
C-3	CH_3^-	Cl-	$-CH_2-C_6H_4-NHCOCH_2O-C_6H_4-C_{15}H_{31}$
C-4	CH_3^-	Cl-	$-(CH_2)_2-C_6H_4-NHCO(CH_2)_3O-C_6H_4-C_{15}H_{31}$

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

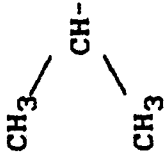
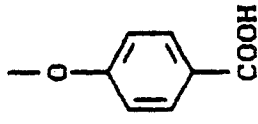
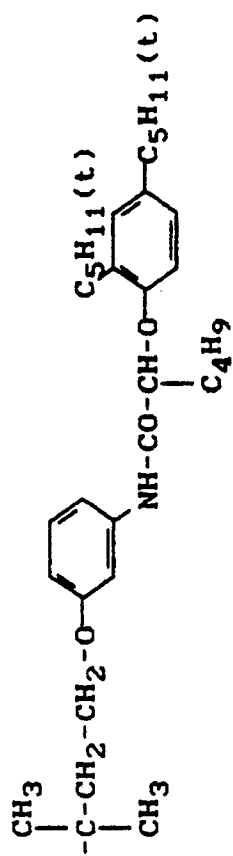
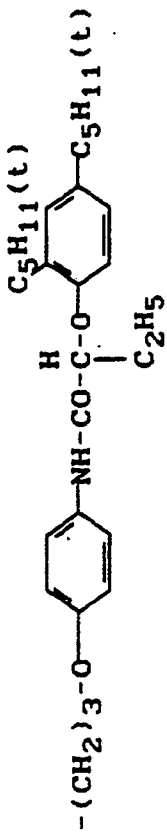
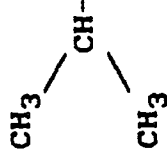
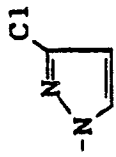
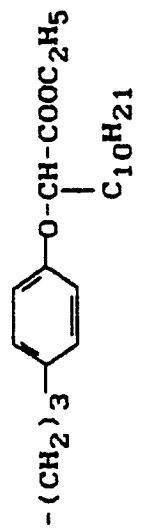
Kuppler	R ₁	Z	R ₂
C-5	CH ₃ -	Cl-	
C-6		Cl-	
C-7	CH ₃ -	Cl-	
C-8		Cl-	

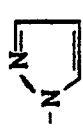
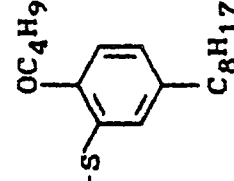
Kuppler	R ₁	Z	R ₂
C-9	CH ₃ -		
C-10	CH ₃ -	Cl-	
C-11		Cl-	

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

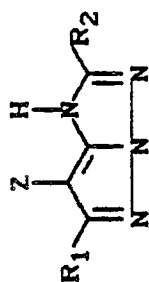
Kuppler	R ₁	Z	R ₂
C-12	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Cl -	$\begin{array}{c} \text{--}(-\text{CH}_2\text{--})_2\text{--} \text{C}_6\text{H}_4\text{--} \text{NHCOCHO} \text{--} \text{C}_6\text{H}_4\text{--} \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_{11}) \text{--} \text{C}_6\text{H}_4\text{--} \text{C}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2 \end{array}$
C-13	CH ₃ -	Cl -	$\begin{array}{c} \text{--}(-\text{CH}_2\text{--})_2\text{--} \text{C}_6\text{H}_4\text{--} \text{NHSO}_2\text{--} \text{C}_6\text{H}_4\text{--} \text{OC}_{18}\text{H}_{37} \end{array}$
C-14	CH ₃ -	Cl -	$\begin{array}{c} \text{--}(-\text{CH}_2\text{--})_3\text{--} \text{C}_6\text{H}_4\text{--} \text{NHCOCHO} \text{--} \text{C}_6\text{H}_4\text{--} \text{SO}_2\text{--} \text{C}_6\text{H}_4\text{--} \text{OH} \end{array}$
C-15	CH ₃ -	H -	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{--} \text{NHCOCHO} \text{--} \text{C}_6\text{H}_4\text{--} \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_{11}) \text{--} \text{C}_6\text{H}_4\text{--} \text{C}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2 \end{array}$

Kuppler	R ₁	Z	R ₂
C-16	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H-	-C ₁₈ H ₃₇
C-17	CH ₃ -	Cl-	
C-18	CH ₃ -	Cl-	

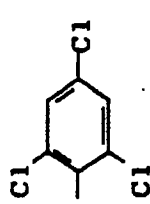
Kuppler	R ₁	Z	R ₂
C-19			
C-20	CH ₃	Cl	
C-21			

Kuppler	R ₁	Z	R ₂
C-22	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} $	-Cl	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH-CO-CH} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}_{15}\text{H}_{31} \end{array} $
C-23	CH ₃		$ \begin{array}{c} \text{NH-CO-C-CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{-(CH}_2)_3\text{-} \end{array} \left[\text{CH}_2\text{-CH} \begin{array}{c} \\ \text{COO-C}_3\text{H}_7 \end{array} \right]_{60} $
C-24	CH ₃		$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N-CO-C-CH}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{-(CH}_2)_3\text{-} \end{array} \left[\text{CH}_2\text{-CH} \begin{array}{c} \\ \text{COOH} \end{array} \right]_{80} $

Kuppler	R ₁	Z ₁	R ₂
C-25	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{COOC}_4\text{H}_9 \end{array} \right]_{70} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CO-NH} \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \end{array} \right]$	Cl	$-(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_4\text{H}_9$
C-26	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO-NH}-(\text{CH}_2)_3-$	$-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	$-\text{C}_4\text{H}_9-(n)$
C-27	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$	$-\text{S}-\text{CH}(\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N}=\text{N}-$	$-\text{C}_3\text{H}_7(n)$
C-28	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	$-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_3$	$-\text{C}_3\text{H}_7(n)$

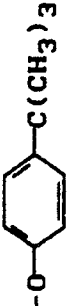
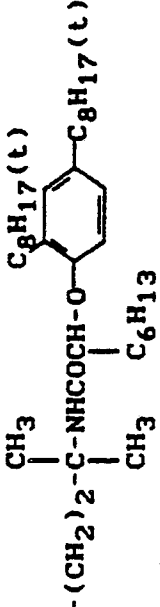
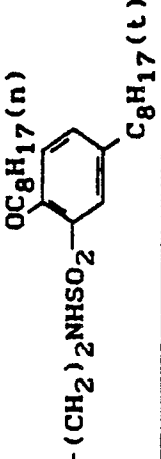
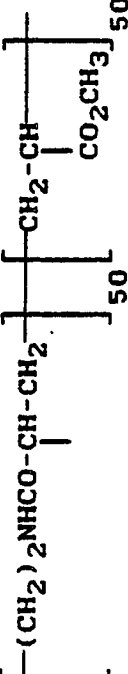
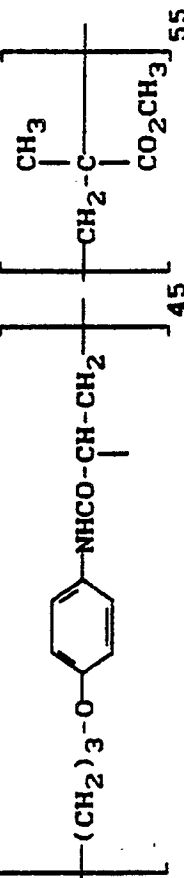


Kuppler	R ₁	Z	R ₂
C-29	CH ₃	Cl	
C-30		Cl	
C-31			
C-32		Br	-C ₄ H ₉ (n)

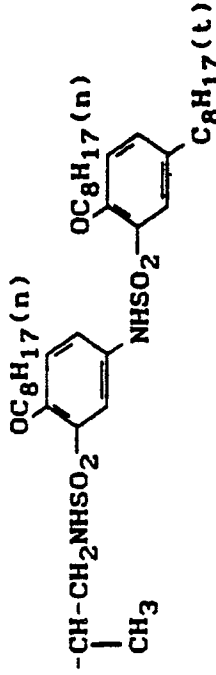
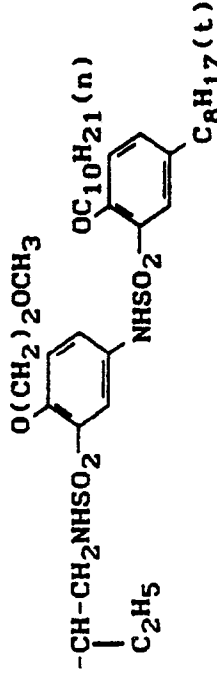
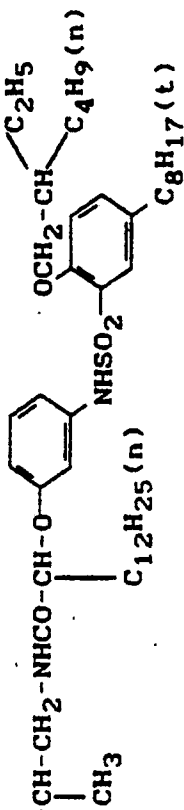
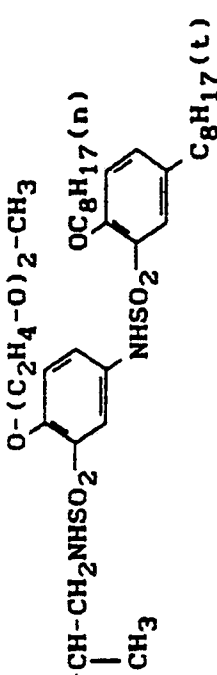
Kuppler	R ₁	Z	R ₂
C-33	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CO}-\text{NH}_2 \end{array} \right]_{50} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \end{array} \right]_{50}$	$-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9(\text{t})$	$\text{C}_3\text{H}_7(\text{i})$
C-34	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3-$	$\text{OC}_4\text{H}_9(\text{n})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{S})-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{t})$	
C-35	CH_3-	Cl	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$

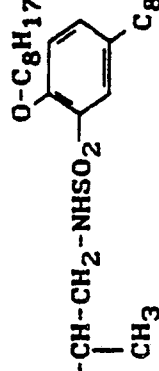
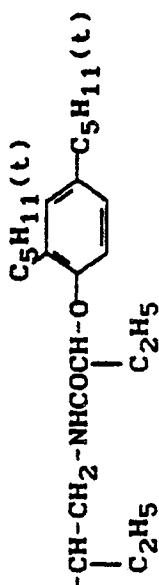
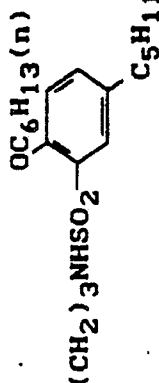
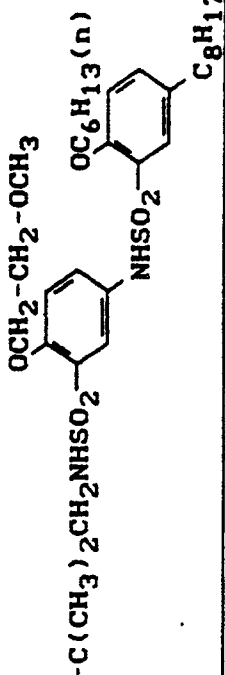
Kuppler	R ₁	Z	R ₂
C-36	CH ₃	C1	
C-37	-CH ₃	-NHCOCF ₃	
C-38	-CH ₃	-O-CH(CH ₃) ₂	

Kuppler	R ₁	Z	R ₂
C-39	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-Cl	$ \begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-NHCO-CH} \begin{array}{l} \\ \text{C}_5\text{H}_{11}(\text{t}) \end{array} \text{-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-C}_5\text{H}_{11}(\text{t}) \\ \text{C}_4\text{H}_9(\text{n}) \end{array} $
C-40	$ \begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-O-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-O-NHCOCH} \begin{array}{l} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-O-C}_5\text{H}_{11}(\text{t}) \\ \text{C}_{15}\text{H}_{31}(\text{n}) \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{-O-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-CO}_2\text{CH}_3 \\ \text{-CH(CH}_2\text{-CH}_3\text{)}_2 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-NHCO-CH} \begin{array}{l} \\ \text{C}_4\text{H}_9(\text{n}) \end{array} \text{-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-C}_5\text{H}_{11}(\text{t}) \\ \text{C}_5\text{H}_{11}(\text{t}) \end{array} $
C-41	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-Cl	$ \begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-NHCO-CH} \begin{array}{l} \\ \text{C}_4\text{H}_9(\text{n}) \end{array} \text{-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-C}_5\text{H}_{11}(\text{t}) \\ \text{C}_5\text{H}_{11}(\text{t}) \end{array} $

Kuppler	R ₁	Z	R ₂
C-42	-CBr(CH ₃) ₂		
C-43	-CH(C ₂ H ₅) ₂	-NHCOC ₃ F ₇ (n)	
C-44	-CH(CH ₃) ₂	-Cl	
C-45	-C(CH ₃) ₃		

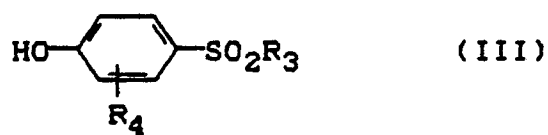
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Kuppler	R ₁	Z	R ₂
C-46	-CH ₃	-Cl	
C-47	-C ₂ H ₅	-Cl	
C-48	-CH ₃		
C-49	-CH ₃	-Cl	

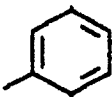
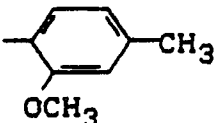
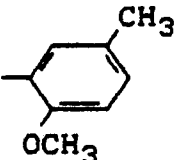
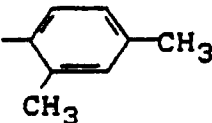
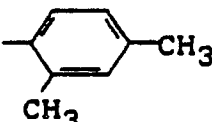
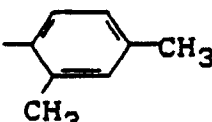
Kuppler	R ₁	Z	R ₂
C-50	-CH ₃	-C1	$\begin{array}{c} \text{O-C}_6\text{H}_{17}(\text{n}) \\ \\ \text{-CH-CH}_2\text{-NH-SO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 
C-51	-CH ₃		$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_{11}(\text{t}) \\ \\ \text{-CH-CH}_2\text{-NH-CO-CH-O-} \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ 
C-52	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -OH		$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{NH-CO-CH}_2\text{-O-}$ 
C-53	-C(CH ₃) ₂ -COOC ₂ H ₅	-C1	$\begin{array}{c} \text{OC}_6\text{H}_{13}(\text{n}) \\ \\ (\text{CH}_2)_3\text{NH-SO}_2 \end{array}$ 
C-54	-CH ₃	-C1	$\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\text{NH-SO}_2\text{-}$ 

Typische Beispiele für die erfindungsgemäßen Phenolverbindungen der Formel III sind nachstehend aufgeführt.

5



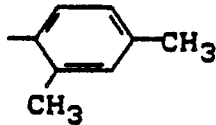
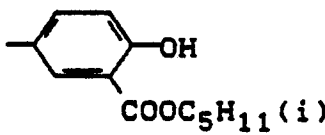
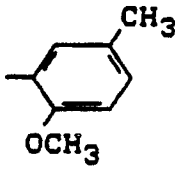
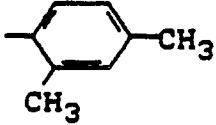
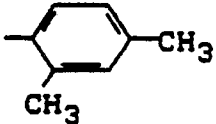
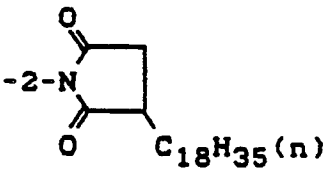
10

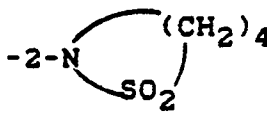
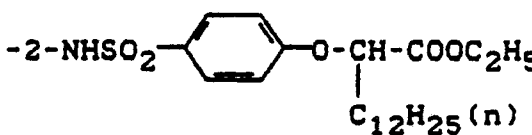
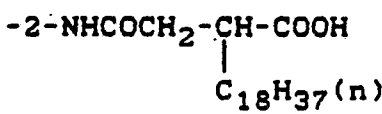
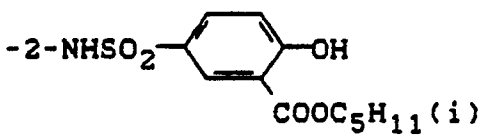
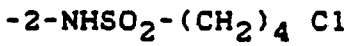
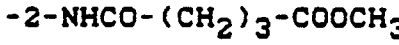
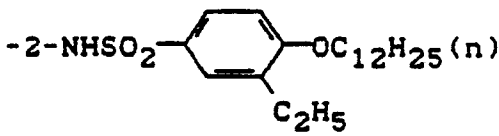
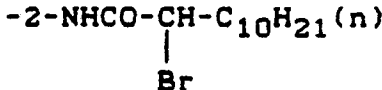
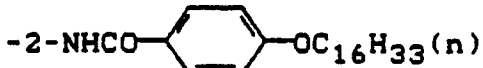
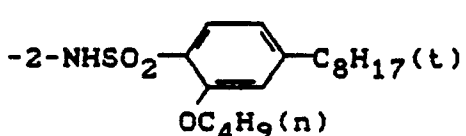
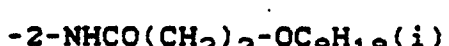
	R_3	R_4
ÖF 1		-2-COOC ₅ H ₁₁ (i)
ÖF 2		-2-COOC ₂ H ₅
ÖF 3		-2-COOC ₂ H ₅
ÖF 4		-2-COOC ₅ H ₁₁ (i)
ÖF 5		-2-COOC ₅ H ₁₁ (i)
ÖF 6		-2-COOC ₈ H ₁₇ (n)

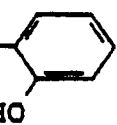
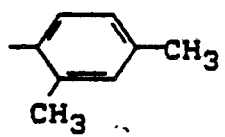
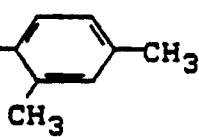
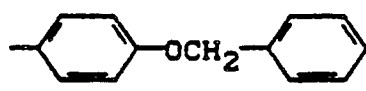
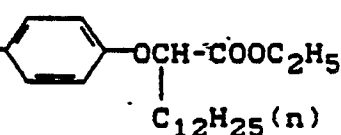
45

50

55

		R ₃	R ₄
5	ÖF 7		-2-COOC ₁₂ H ₂₅
10	ÖF 8		-2-COOC ₂ H ₅
15	ÖF 9		-2-COOC ₅ H ₁₁ (i)
20	ÖF 10		-2-COOC ₅ H ₁₁ (i)
25	ÖF 11		-2-CONH-CH-COOC ₂ H ₅ C ₁₂ -H ₂₅ (n)
30	ÖF 12		-2-CONH-CH ₂ -COOC ₆ H ₁₃ (n)
35	ÖF 13	-C ₂ H ₅	-2-NHCOC ₁₂ H ₂₅ (i)
	ÖF 14	-C ₂ H ₅	-2-NHSO ₂ C ₁₆ H ₃₃ (n)
	ÖF 15	-C ₂ H ₅	-2-NHCOOC ₁₂ H ₂₅ (n)
40	ÖF 16	-C ₂ H ₅	
45	ÖF 17	-C ₂ H ₅	-2-NHSO ₂ -  -OC ₁₂ H ₂₅ (n)
50			
55			

	R ₃	R ₄
5	ÖF 18	-C ₂ H ₅
		
10	ÖF 19	-C ₂ H ₅
		
15	ÖF 20	-C ₂ H ₅
	ÖF 21	-C ₂ H ₅
		
20	ÖF 22	-C ₂ H ₅
		
25	ÖF 23	-C ₂ H ₅
	ÖF 24	-C ₂ H ₅
		
		
30	ÖF 25	-C ₂ H ₅
		
35	ÖF 26	-C ₂ H ₅
		
40	ÖF 27	-C ₂ H ₅
		
45	ÖF 28	-C ₂ H ₅
		
50	ÖF 29	-C ₂ H ₅
		

	R ₃	R ₄
5	ÖF 30 -C ₄ H ₉ (n)	-2-S-C ₁₂ H ₂₅ (n)
	ÖF 31 -C ₄ H ₉ (n)	-2-SO ₂ C ₄ H ₉ (n)
10	ÖF 32 -N-C ₁₆ H ₃₃ (n) CH ₃	-2-COOC ₂ H ₅
15	ÖF 33 -N  O	-2-COOC ₁₂ H ₂₅ -(n)
	ÖF 34 -O-C ₁₂ H ₂₅	-2-NHCOC ₄ H ₉
20	ÖF 35 -N(CH ₃) ₂	-2-SO ₂ -C ₁₂ H ₂₅ (n)
	ÖF 36 -C ₂ H ₅	-2-CO-C ₆ H ₁₃ (n)
25	ÖF 37 -N(C ₂ H ₅) ₂	-2-CO-  -OC ₁₂ H ₂₅ (n)
30	ÖF 38 -  -OC ₁₂ H ₂₅ (n)	-2-NHCO- 
	ÖF 39 -N-C ₁₂ H ₂₅ (n) CH ₃	-2-NHCONH-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
35	ÖF 40 -C ₄ H ₉ (n)	-2-SO ₂ - 
40	ÖF 41 - 	-2-SO ₂ - 
45	ÖF 42 - 	-2-NHSO ₂ - 
50		

Die Herstellung der Purpurkuppler ist beispielsweise aus EP-A-145 342 bekannt. Die Herstellung der phenolischen Verbindungen gemäß Formel (III) folgt nach bekannten Methoden. Eine typische Methode wird in den Beispielen beschrieben.

Bei dem Silberhalogenid kann es sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevor-

zugt wenigstens 5:1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Die Schichten können aber auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke größer als 5:1 ist, z.B. 12:1 bis 30:1.

- 5 Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kornbereich (core/shell), wobei die Halogenidzusammensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, wie z.B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unterschiedlich sind. Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2 μm und 2,0 μm , die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Die Emulsionen können außer
10 dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenztriazolat oder Silberbehenat.

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

- Die fotografischen Emulsionen können nach verschiedenen Methoden (z.B. P. Glafkides, *Chimie et Physique Photographique*, Paul Montel, Paris (1967), G.F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, The Focal Press, London (1966), V.L. Zelikman et al, *Making and Coating Photographic Emulsion*, The Focal
15 Press, London (1966) aus löslichen Silbersalzen und löslichen Halogeniden hergestellt werden.

- Die Fällung des Silberhalogenids erfolgt bevorzugt in Gegenwart des Bindemittels, z.B. der Gelatine und kann im sauren, neutralen oder alkalischen pH-Bereich durchgeführt werden, wobei vorzugsweise Silberhalogenidkomplexbildner zusätzlich verwendet werden. Zu letzteren gehören z.B. Ammoniak, Thio-
20 ether, Imidazol, Ammoniumthiocyanat oder überschüssiges Halogenid. Die Zusammenführung der wasserlöslichen Silbersalze und der Halogenide erfolgt wahlweise nacheinander nach dem single-jet- oder gleichzeitig nach dem double-jet-Verfahren oder nach beliebiger Kombination beider Verfahren. Bevorzugt wird die Dosierung mit steigenden Zuflußraten, wobei die "kritische" Zufuhrgeschwindigkeit, bei der gerade noch keine Neukeime entstehen, nicht überschritten werden sollte. Der pAg-Bereich kann während der
25 Fällung in weiten Grenzen variieren, vorzugsweise wird das sogenannte pAg-gesteuerte Verfahren benutzt, bei dem ein bestimmter pAg-Wert konstant gehalten oder ein definiertes pAg-Profil während der Fällung durchfahren wird. Neben der bevorzugten Fällung bei Halogenidüberschuß ist aber auch die sogenannte inverse Fällung bei Silberionenüberschuß möglich. Außer durch Fällung können die Silberhalogenidkristalle auch durch physikalische Reifung (Ostwaldreifung), in Gegenwart von überschüssigem Halogenid und/oder
30 Silberhalogenidkomplexierungsmitteln wachsen. Das Wachstum der Emulsionskörner kann sogar überwiegend durch Ostwaldreifung erfolgen, wobei vorzugsweise eine feinkörnige, sogenannte Lippmann-Emulsion, mit einer schwerer löslichen Emulsion gemischt und auf letzterer umgelöst wird.

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

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

Bei den Silberhalogeniden kann es sich z.B. um Silberbromid, Silberbromidiodid mit Iodidgehalten von 0,1 bis 40 Mol-%, Silberchlorid, Silberchloridbromid mit Bromidgehalten von 1 bis 80 Mol-% und um
40 Silberbromidiodidchlorid mit überwiegendem Anteil an Bromid handeln.

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

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

- Die vorzugsweise verwendete Gelatine kann durch sauren oder alkalischen Aufschluß erhalten sein. Die
55 Herstellung solcher Gelatinen wird beispielsweise in *The Science and Technology of Gelatine*, herausgegeben von A.G. Ward und A. Courts, Academic Press 1977, Seite 295 ff beschrieben. Die jeweils eingesetzte Gelatine soll einen möglichst geringen Gehalt an fotografisch aktiven Verunreinigungen enthalten (Inertgelatine). Gelatinen mit hoher Viskosität und niedriger Quellung sind besonders vorteilhaft. Die

Gelatine kann teilweise oder ganz oxidiert sein.

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

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

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

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

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

Die Silberhalogenidemulsionen werden üblicherweise chemisch gereift, beispielsweise durch Einwirkung von Goldverbindungen oder Verbindungen des zweiwertigen Schwefels.

Die fotografischen Emulsionsschichten oder andere hydrophile Kolloidschichten des erfindungsgemäß hergestellten lichtempfindlichen Materials können oberflächenaktive Mittel für verschiedene Zwecke enthalten, wie Überzugshilfen, zur Verhinderung der elektrischen Aufladung, zur Verbesserung der Gleiteigenschaften, zum Emulgieren der Dispersion, zur Verhinderung der Adhäsion und zur Verbesserung der fotografischen Charakteristika (z.B. Entwicklungsbeschleunigung, hoher Kontrast, Sensibilisierung usw.).

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

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

Farbfotografische Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Emulsionsschicht. Diesen Emulsionsschichten werden nicht diffundierende monomere oder polymere Farbkuppler zugeordnet, die sich in der gleichen Schicht oder in einer dazu benachbarten Schicht befinden können. Gewöhnlich werden den rotempfindlichen Schichten Blaugrünkuppler, den grünempfindlichen Schichten Purpurkuppler und den blauempfindlichen Schichten Gelbkuppler zugeordnet, wobei erfindungsgemäß Purpurkuppler der Formel (I) oder (II) ausschließlich oder im Gemisch mit anderen nachfolgend beschriebenen Purpurkupplern verwendet werden.

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp; geeignete Beispiele hierfür sind in der Literatur bekannt.

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

Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder des Pyrazoloazols; geeignete Beispiele hierfür sind in der Literatur in großer Zahl beschrieben.

Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind solche zu rechnen, die farblos sind, oder -accelerator. Beispiele für solche 2-Äquivalentkuppler sind die bekannten DIR-Kuppler wie auch DAR- bzw. FAR-Kuppler.

Da bei den DIR-, DAR- bzw. FAR-Kupplern hauptsächlich die Wirksamkeit des bei der Kupplung freigesetzten Restes erwünscht ist und es weniger auf die farbbildenden Eigenschaften dieser Kuppler ankommt, sind auch solche DIR-, DAR- bzw. FAR-Kuppler geeignet, die bei der Kupplung im wesentlichen farblose Produkte ergeben (DE-A-1 547 640).

Der abgespaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, so daß bei der Reaktion mit Farbentwickleroxi-
dationsprodukten Kupplungsprodukte erhalten werden, die diffusionsfähig sind oder zumindest eine schwa-
che bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen (US-A-4 420 556).

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

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

Methoden zum Einbringen von in Wasser im wesentlichen unlöslichen Verbindungen durch Mahlverfah-
ren sind beispielsweise in DE-A-2 609 741 und DE-A-2 609 742 beschrieben.

15 Hydrophobe Verbindungen können auch unter Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln, sogeo-
nannten Ölbildnern, in die Gießlösung eingebracht werden. Entsprechende Methoden sind beispielsweise in
US-A-2 322 027, US-A-2 801 170, US-A-2 801 171 und EP-A-0 043 037 beschrieben.

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

20 Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Gießlösung eingebracht werden.
Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A-2 541 230, DE-A-2 541 274, DE-A-2 835 856, EP-A-0 014 921, EP-
A-0 069 671, EP-A-0 130 115, US-A-4 291 113.

Dabei ist aber zu beachten, daß erfindungsgemäß Kuppler der Formel (I) oder (II) unter Verwendung
von Verbindungen der Formel (III) in eine Gießlösung und so in eine Emulsionsschicht eingebracht werden.

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

Geeignete Ölbildner für andere Kuppler und andere Verbindungen sind z.B. Phthalsäurealkylester,
Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoesäureester, Alkylamide, Fettsäureester und Trimesinsäu-
reester.

30 Farbfotografisches Material umfaßt typischerweise mindestens eine rotempfindliche Emulsionsschicht,
mindestens eine grünempfindliche Emulsionsschicht und mindestens eine blauempfindliche Emulsions-
schicht auf Träger. Die Reihenfolge dieser Schichten kann je nach Wunsch variiert werden. Gewöhnlich
werden blaugüne, purpurfarbene und gelbe Farbstoffe bildende Kuppler in die rot-, grün- bzw. blauemp-
findlichen Emulsions-schichten eingearbeitet. Es können jedoch auch unterschiedliche Kombinationen
35 verwendet werden.

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

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

45 Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht
lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Ent-
wickleroxi-dationsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unter-
schiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

Liegen mehrere Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung vor, so können sich diese hinsichtlich
50 ihrer Zusammensetzung, insbesondere was Art und Menge der Silberhalogenidkörnchen betrifft unterschei-
den. Im allgemeinen wird die Teilschicht mit höherer Empfindlichkeit von Träger entfernter angeordnet sein
als die Teilschicht mit geringerer Empfindlichkeit. Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung können
zueinander benachbart oder durch andere Schichten, z.B. durch Schichten anderer spektraler Sensibilisie-
rung getrennt sein. So können z.B. alle hochempfindlichen und alle niedrigempfindlichen Schichten jeweils
55 zu einem Schichtpaket zusammengefaßt sein (DE-A 1 958 709, DE-A 2 530 645, DE-A 2 622 922).

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstands-
halter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger und anderes enthalten.

UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen einerseits die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch

UV-reiches Tageslicht schützen und andererseits als Filterfarbstoffe das UV-Licht im Tageslicht bei der Belichtung absorbieren und so die Farbwiedergabe eines Films verbessern. Üblicherweise werden für die beiden Aufgaben Verbindungen unterschiedlicher Struktur eingesetzt. Beispiele sind arylsubstituierte Benzotriazolverbindungen (US-A 3 533 794), 4-Thiazolidonverbindungen (US-A 3 314 794 und 3 352 681), Benzophenonverbindungen (JP-A 2784/71), Zimtsäureesterverbindungen (US-A 3 705 805 und 3 707 375), Butadienverbindungen (US-A 4 045 229) oder Benzoxazolverbindungen (US-A 3 700 455).

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

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

Geeignete Weißtöner sind z.B. in Research Disclosure Dezember 1978, Seite 22 ff, Referat 17 643, Kapitel V beschrieben.

Bestimmte Bindemittelschichten, insbesondere die vom Träger am weitesten entfernte Schicht, aber auch gelegentlich Zwischenschichten, insbesondere, wenn sie während der Herstellung die vom Träger am weitesten entfernte Schicht darstellen, können fotografisch inerte Teilchen anorganischer oder organischer Natur enthalten, z.B. als Mattierungsmittel oder als Abstandshalter (DE-A 3 331 542, DE-A 3 424 893, Research Disclosure Dezember 1978, Seite 22 ff, Referat 17 643, Kapitel XVI).

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

Die Bindemittel des erfindungsgemäßen Materials, insbesondere wenn als Bindemittel Gelatine eingesetzt wird, werden mit geeigneten Härtern gehärtet, beispielsweise mit Härtern des Epoxidtyps, des Ethylenimintyps, des Acryloyltyps oder des Vinylsulfontyps. Ebenso eignen sich Härter der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe.

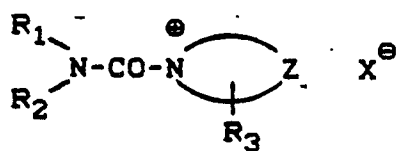
Vorzugsweise werden die Bindemittel des erfindungsgemäßen Materials mit Soforthärtern gehärtet.

Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beugung, spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Naßschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wäßrigen Verarbeitung des Films verstanden (Photogr. Sci. Eng. 8 (1964), 275; Photogr. Sci. Eng. (1972), 449).

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

Geeignete Beispiele für Soforthärter sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formeln

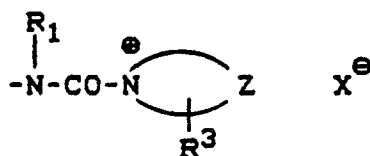
(a)



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

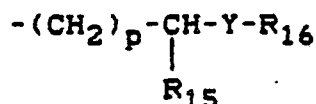


5

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

15



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

30

p eine Zahl 2 bis 3 und

Y O oder NR₁₇ bedeuten oder

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

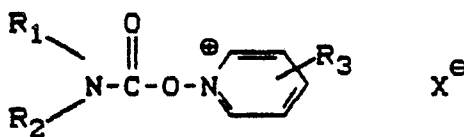
35

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;

40

(b)



45

worin

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

50

Die erfindungsgemäßen Materialien, seien es Colornegativ- oder Colorumkehrfilme, Colornegativ- oder Colorumkehrpapier oder Direktpositivmaterialien, werden nach den dafür empfohlenen Prozessen in üblicher Weise verarbeitet.

55

Synthese ÖF 5

186 g Salicylsäure-isoamylester-4-sulfochlorid wurden in 650 ml m-Xylol auf 30 °C erwärmt und portionsweise mit

97 g Eisen(III)chlorid versetzt. Dabei wurde die Temperatur zwischen 30 und 40 ° C gehalten.

Es wurde 30 Minuten nachgerührt, in
5 l Eis/Wasser eingerührt und nach Zugabe von 1 l Essigester die organische Phase abgetrennt.
5 Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde am Rotavapor das Lösungsmittel abgezogen.
Ausbeute: 170 g = 75 % d.Th. (Öl)

Synthese ÖF 25

10 142 g 2-Amino-4-ethylsulfonyl-phenol-hydrochlorid wurden in
1000 ml Pyridin gelöst und bei einer Temperatur von 25-30 ° C portionsweise mit
232 g 3-Ethyl-4-dodecyloxi-benzolsulfochlorid versetzt. Es wurde 30 Minuten nachgerührt und anschließend
unter kräftigem Rühren in eine Mischung von Eis/Wasser/Salzsäure eingerührt. Das ausgefallene Produkt
15 wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 250 g = 75,3 % d.Th. Fp. 60-62 ° C

Beispiel 1

Jeweils 8 mmol pp-Kuppler (s. Tabelle 1) wurden in ca. 50 ° C warmen Ethylacetat (EA) gelöst und mit
Ölformern (ÖF; siehe Tabelle 1) sowie Sulfobernsteinsäure-di-n-octylester (Emulgator) versetzt, so daß ein
Gewichtsverhältnis

25 Kuppler : ÖF : EA : Emulgator = 1 : 1 : 3 : 0,1
resultierte. Anschließend wurde in 7,5 gew.-%iger Gelatinelösung emulgiert. Abhängig vom Molgewicht
ergibt sich ein Verhältnis
Kuppler : Gelatine von ca. 1:2.

Das Emulgat wurde 6 min. bei 1000 U/min gerührt, wobei es sich auf ca. 50 ° C erwärmte und wobei EA
30 im Wasserstrahlvakuum (200-300 mbar) abgesaugt wurde.

Die Qualität der frischen Kuppleremulgate wurde mit Hilfe eines Phasenkontrast- bzw. Polarisationsmi-
kroskops folgendermaßen bewertet:

35 a) Teilchengröße

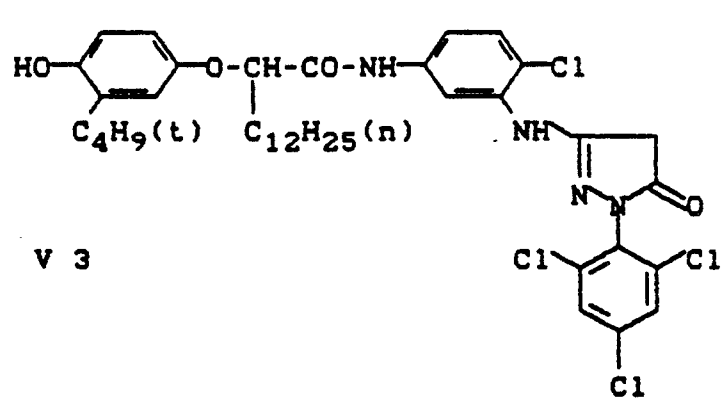
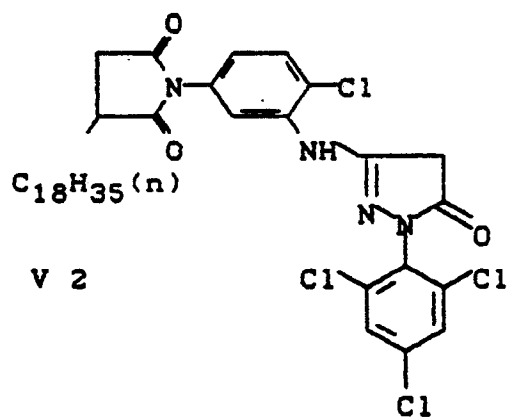
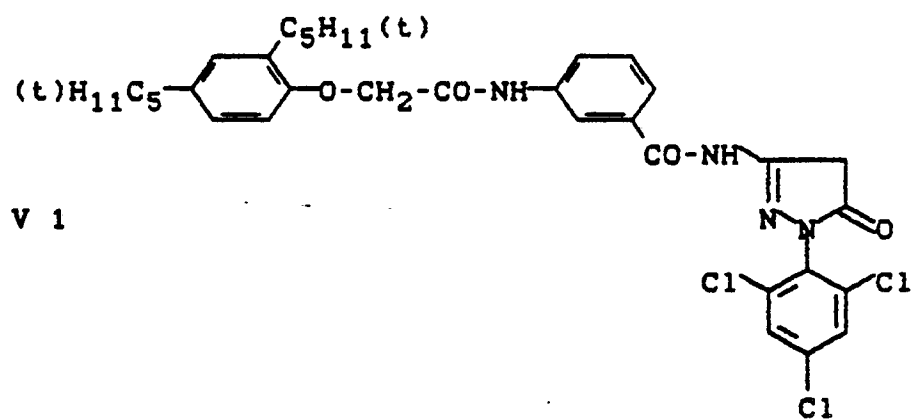
- 1: sehr fein (< 0,5 µm)
- 2: fein (< 1,0 µm)
- 3: fein mit einigen größeren Teilchen
- 40 4: mittel
- 5: grob

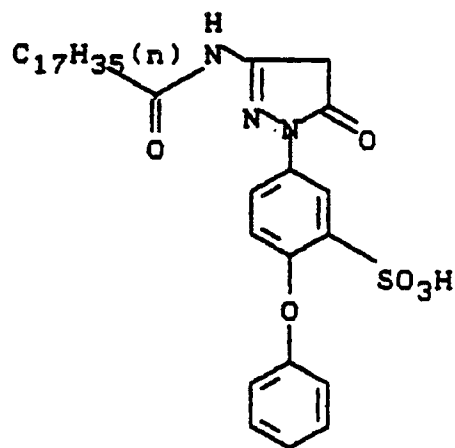
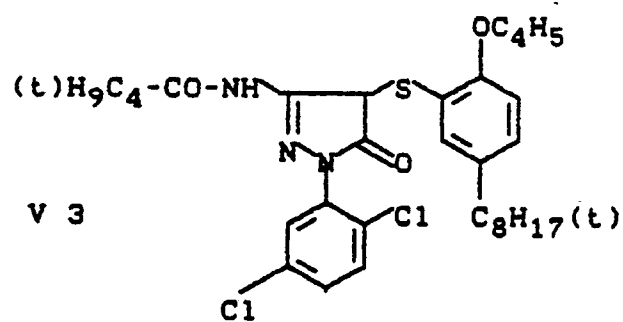
b) Homogenität

- 45 1: keine Kristalle erkennbar
- 2: vereinzelt Kristalle erkennbar
- 3: viele Kristalle erkennbar
- 4: stark auskristallisiert

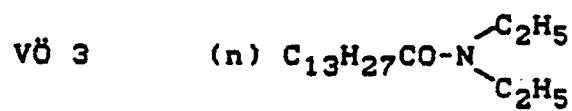
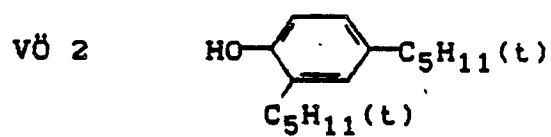
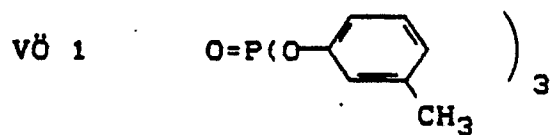
50 Die gleiche Beurteilung erfolgte, nachdem die Emulgare 3 h bzw. 6 h bei 50 ° C intensiv gerührt worden
waren.

55

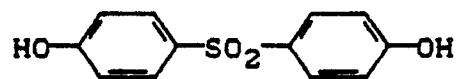
Vergleichskuppler



Vergleichsölförder

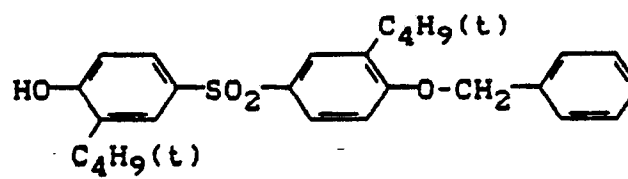


VÖ 4



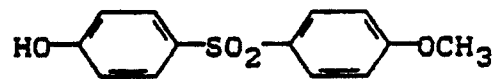
5

VÖ 5



10

V 6



15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

		Qualität der Kupplermulgate			
		frisch		3 h/50° C	
Kuppler	Ölform	a	b	a	b
		a	b	a	b
V 1	VÖ 1	2	2	3	3
V 1	ÖF 1	1	1	3	3
V 2	VÖ 2	3	3	3	3
V 2	ÖF 12	3	2	3	3
V 3	VÖ 4	2	2	2	2
V 3	ÖF 16	2	3	3	3
V 4	VÖ 3	3	3	3	4
V 4	ÖF 3	2	3	2	4
V 5	VÖ 5	3	3	3	4
V 5	ÖF 15	3	4	4	4
C 1	VÖ 6	3	3	3	4
C 1	VÖ 1	3	4	3	4
C 1	VÖ 3	3	3	3	3

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Kuppler	Ölformer	Qualität der Kuppleremulgats					
			frisch		3 h/50°C		6 h/50°C	
			a	b	a	b	a	b
	C 1	VÖ 2	2	4	4	4	4	4
erfindungsgemäß	C 1	ÖF 1	1	2	1	2	2	2
	C 9	VÖ 2	3	3	3	4	4	4
erfindungsgemäß	C 9	ÖF 6	1	2	1	2	1	2
"	C 9	ÖF 11	1	1	1	1	2	1
"	C 9	ÖF 25	1	2	2	2	2	2
	C 14	VÖ 6	3	3	3	4	4	4
erfindungsgemäß	C 14	ÖF 6	1	1	1	1	1	2
	C 17	VÖ 1	4	1	4	3	4	4
erfindungsgemäß	C 17	ÖF 31	1	1	1	1	1	2

Die gemäß Beispiel 1 hergestellten Emulgare wurden mit einer Silberbromidioidemulsion (0,7 mol-% Iodid) im Verhältnis 1 mol Kuppler:5,2 mol AgNO_3 abgemischt, auf einen Schichtträger aus Celluloseacetat aufgetragen und mit einer Schutzschicht aus einer 3 gew.-%igen Gelatinelösung überschichtet, die als Härtungsmittel ein Carbamoylpyridiniumbetain (CAS. Reg. No. 65411-60-1) enthielt. Nach dem Trocknen und Aufschneiden wurden die so hergestellten Proben hinter einem Stufenkeil belichtet und im Negativ-AP 70 Prozeß (38 °C) verarbeitet.

Bad	min
Farbentwickler (CD 70)	3,25
Bleichbad	6,5
Wässerung	3,0
Fixierbad	6,5
Wässerung	6,0

Folgende Bäder wurden verwendet:

Farbentwickler	
8000 ml	Wasser
17 g	Hydroxyethandiphosphonsäure Na
12 g	Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA-Säure)
47 g	1-(N-Ethyl-N-hydroxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin
25 g	Hydroxylammoniumsulfat
39 g	Natriumsulfit
15,5 g	Natriumhydrogencarbonat
335 g	Kaliumcarbonat
13,5 g	Kaliumbromid
	mit Wasser auf 10 l auffüllen; pH 10,0

Bleichbad	
8000 ml	Wasser
1390 g	Ammoniumbromid
865 g	EDTA NH_4 -Fe
163 g	EDTA-Säure
100 g	Ammoniak
	mit Wasser auf 10 l auffüllen und mit ca. 15 ml Eisessig auf pH 6,0 $\pm$ 0,1 einstellen

Fixierbad	
8000 ml	Wasser
1500 g	Ammoniakthiosulfat
100 g	Natriumsulfit
20 g	Natriumhexamethaphosphat
	mit Wasser auf 10 l auffüllen; pH 7,5

Es bedeuten:	E	Empfindlichkeit in DIN-Einheiten
	γ	Steigung der charakteristischen Kurve im linearen Teil
	FA	Farbausbeute in D_{max} /aufgetragenes Ag
	S	Schleier

Tabelle 2

Kuppler	Ölform	E	γ	FA	S
V 1	VÖ 1	± 0 (Typ)	0,5	1,40	0,13
V 1	ÖF 1	- 1,0	0,58	2,00	0,14
C 1	VÖ 3	- 3,0	0,30	1,43	0,12
C 1	ÖF 11	+ 2,0	1,10	3,20	0,10
C 20	ÖF 6	+ 1,8	1,04	3,05	0,11
C 14	VÖ 4	- 5,0	0,57	1,82	0,13
C 14	ÖF 11	+ 3,1	1,05	3,40	1,12

Aus der Tabelle 2 geht hervor, daß die erfindungsgemäße Kombination im Vergleich zu den Kupplern bzw. Ölformern des Standes der Technik sich durch hohe Empfindlichkeit steile Gradation und hohe Farbausbeute bei vergleichbaren Frischschleierwerten auszeichnen.

Beispiel 3

Gemäß Beispiel 2 hergestellte Einzelschichten der in Tabelle 3 aufgeführten Kuppler und Ölformern wurden vor der Belichtung und Verarbeitung gemäß Beispiel 2 0, 3, 7, 14 und 21 Tage einer Formalinkonzentration von 10 ppm bei 70 % rel. Luftfeuchte ausgesetzt.

Nach Verarbeitung ergaben sich folgende Farbdichtewerte:

Tabelle 3

Kuppler	Ölform	D _{max} nach CH ₂ -O-Einwirkung				
		0	3	7	14	21 Tage
V 1	VÖ 1	2,2	2,0	1,6	1,10	0,8
V 1	VÖ 4	2,4	2,4	2,0	1,4	0,9
V 1	ÖF 11	2,3	2,0	1,7	1,3	0,8
C 1	VÖ 4	1,2	1,2	1,1	1,0	0,8
C 1	ÖF 11	2,9	2,9	2,85	2,80	2,70

Beispiel 4

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Negativfarbentwicklung wurde hergestellt, indem auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen waren pro 100 g AgNO₃ mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden stabilisiert.

Schicht 1 (Antihalogschicht)	
Schwarzes Kolloidales Silbersol mit 0,18 g Ag	
0,18 g	Ag
0,30 g	UV-Absorber UV-1
1,5 g	Gelatine

5

10

Schicht 2 (Zwischenschicht)	
Silberbromidioididemulsion (0,8 mol-% Iodid) aus 0,15 g AgNO ₃ , mit	
0,15 g	2,5-Dioctylhydrochinon
0,11 g	Kuppler BG 1
0,3 g	Gelatine

15

20

25

Schicht 3 (1. rotsensibilisierte Schicht)	
rotsensibilisierte Silberbromidioididemulsion (5 mol-% Iodid) aus 0,7 g AgNO ₃ , mit	
0,1 g	Kuppler BG 2
0,3 g	Kuppler BG 3
0,01 g	Kuppler BG 4
1,2 g	Gelatine

30

35

40

Schicht 4 (2. rotsensibilisierte Schicht)	
rotsensibilisierte Silberbromidioididemulsion (10 mol-% Iodid) aus 1,2 g AgNO ₃ , mit	
0,1 g	Kuppler BG 2
0,05 g	Kuppler BG 3
0,05 g	Kuppler BG 5
0,9 g	Gelatine

45

50

55

Schicht 5 (3. rotsensibilisierte Schicht)	
rotsensibilisierte Silberbromidioididemulsion (10 mol-% Iodid) aus 2,0 g AgNO ₃ , mit	
0,05 g	Kuppler BG 3
0,15 g	Kuppler BG 5
0,003 g	Kuppler DIR 1
0,8 g	Gelatine

5

Schicht 6 (Zwischenschicht)	
0,5 g	Gelatine

10

15

20

Schicht 7 (1. grünsensibilisierte Schicht)	
grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (5 mol-% Iodid) aus 0,5 g AgNO_3 , mit	
0,3 g	Kuppler V1 in VÖ 1
0,4 g	Kuppler MG 1
0,5 g	Kuppler MG 2
0,5 g	Kuppler DIR 2
1,2 g	Gelatine

25

30

35

Schicht 8 (2. grünsensibilisierte Schicht)	
grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (6 mol-% Iodid) aus 1,0 g AgNO_3 , mit	
0,25 g	Kuppler V1 in VÖ 1
0,01 g	Kuppler MG 1
0,01 g	Kuppler MG 2
0,01 g	Kuppler DIR 2
1,7 g	Gelatine

40

45

50

Schicht 9 (3. grünempfindliche Schicht)	
grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (10 mol-% Iodid) aus 1,5 g AgNO_3 , mit	
0,015 g	Kuppler MG 1
0,07 g	Kuppler V1 in VÖ 1
0,002 g	Kuppler DAR 1
1,0 g	Gelatine

55

5

Schicht 10 (Gelbfilterschicht)	
gelbes kolloidales Silbersol aus 0,05 g Ag, mit	
0,03 g 0,6 g	3,5-Ditert.-octylhydrochinon und Gelatine

10

15

20

Schicht 11 (1. blauempfindliche Schicht)	
Silberbromidioidemulsion (5 mol-% Iodid) aus 0,3 g AgNO ₃ , mit	
0,7 g 0,03 g 1,4 g	Kuppler Y1 Kuppler DIR 3 Gelatine

25

30

35

Schicht 12 (2. blauempfindliche Schicht)	
Silberbromidioidemulsion (5 mol-% Iodid) aus 0,3 g AgNO ₃ , mit	
0,25 g 0,6 g	Kuppler Y1 Gelatine

40

45

Schicht 13 (Mikratschicht)	
Silberbromidioidemulsion (2 mol-% Iodid) aus 0,4 g AgNO ₃ , mit	
0,1 g	Gelatine

50

55

Schicht 14 (3. blauempfindliche Schicht)	
Silberbromidioidemulsion (10 mol-% Iodid) aus 0,8 g AgNO ₃ , mit	
0,2 g 0,5 g	Kuppler Y1 Gelatine

Schicht 15 (1. Schutzschicht)	
0,14 g	UV-Absorber UV-1
0,20 g	UV-Absorber UV-2
0,4 g	Gelatine

Schicht 16 (2. Schutzschicht)	
0,95 g	Härtungsmittel CAS Reg. No. 65411-60-1
0,23 g	Gelatine

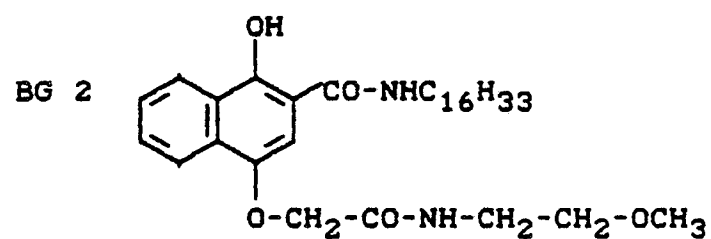
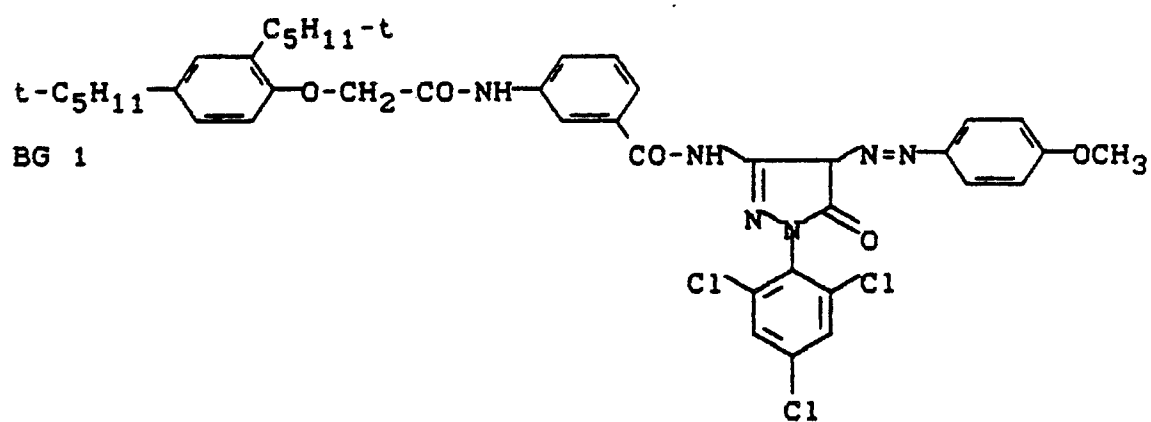
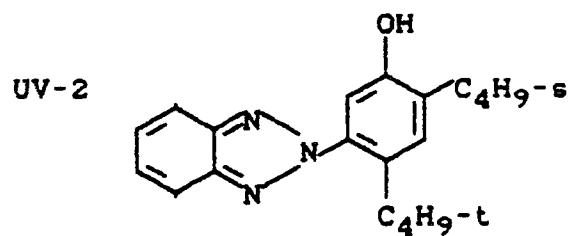
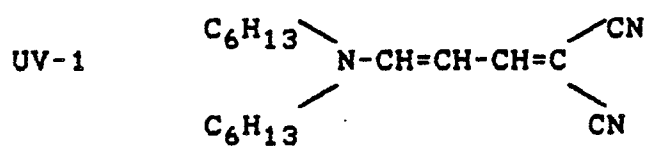
Das so hergestellte Aufzeichnungsmaterial wird als Material A (nicht erfindungsgemäß) bezeichnet. In gleicher Weise wurde ein Material B nach vorliegender Erfindung hergestellt, das sich von Material A lediglich dadurch unterscheidet, daß in den Schichten 7, 8 und 9 der Kuppler C2 in ÖF 11 anstelle von V1 in VÖ 1 verwendet wurde.

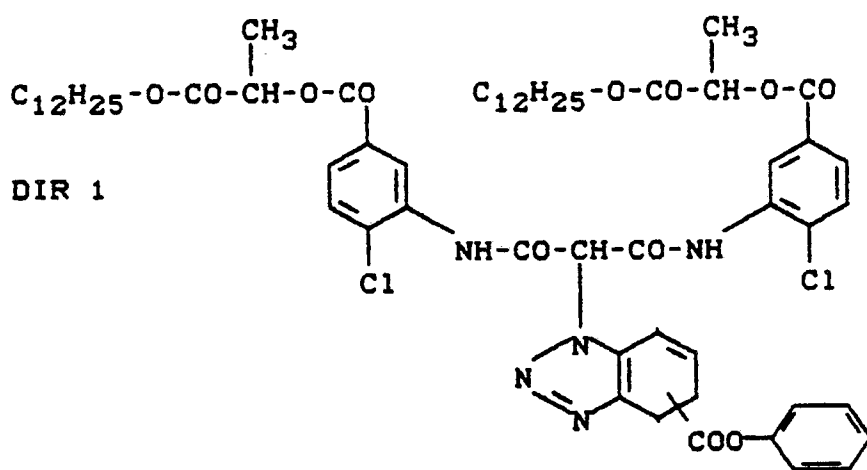
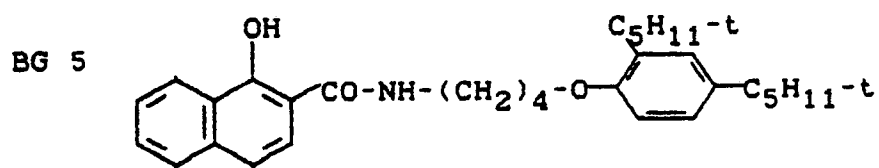
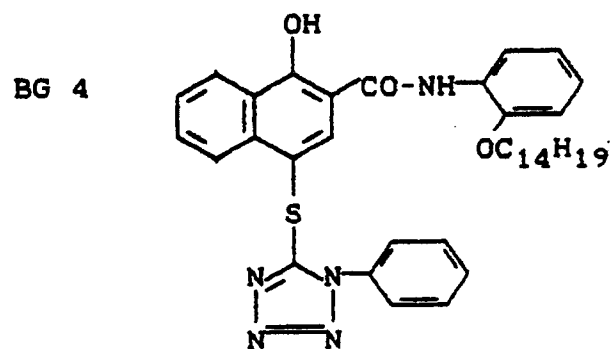
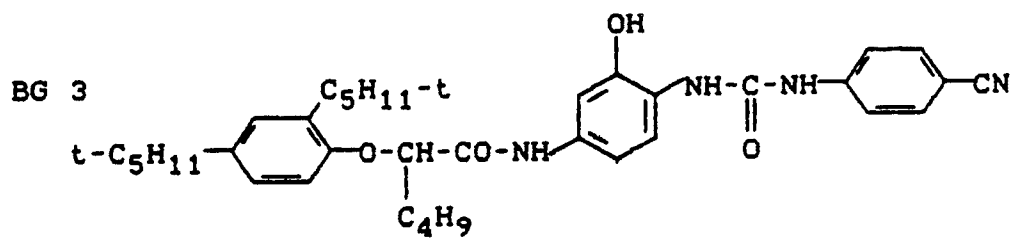
Nach Belichtung und Verarbeitung wie in Beispiel 2 beschrieben, ergaben sich folgende sensitometrischen Daten. In Klammern sind die Werte angegeben, die erhalten wurden, wenn die Materialien A und B vor der Belichtung 1 Woche im Trockenschrank (35 °C; 85 % rel. Feuchte) gelagert worden waren.

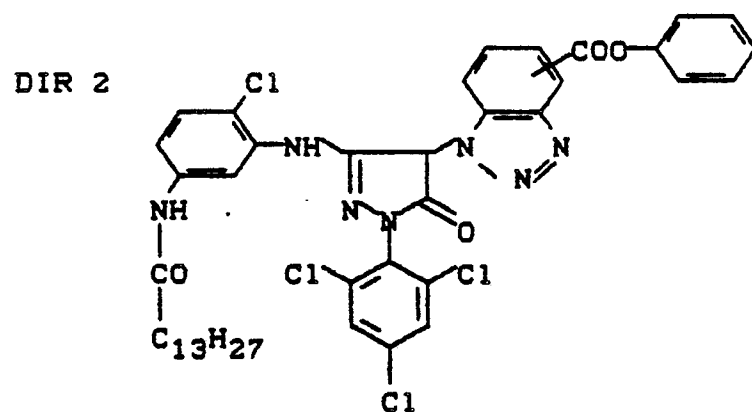
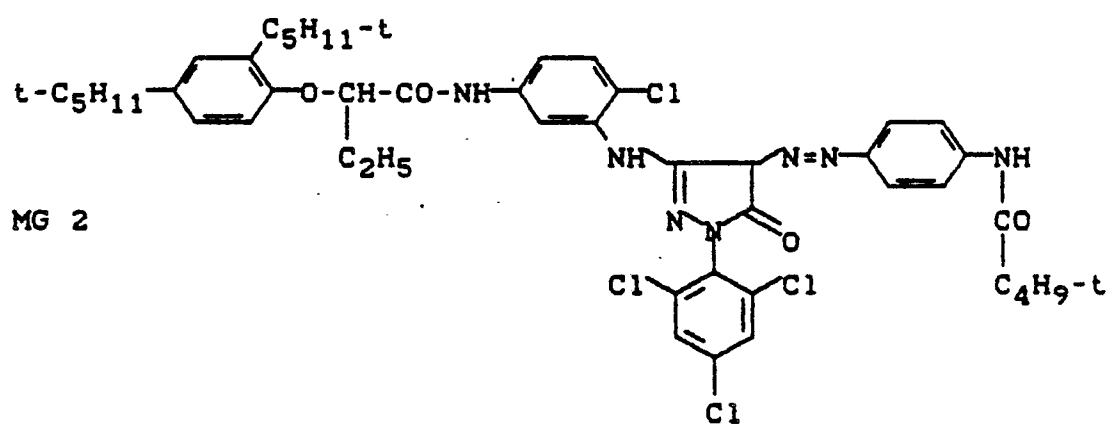
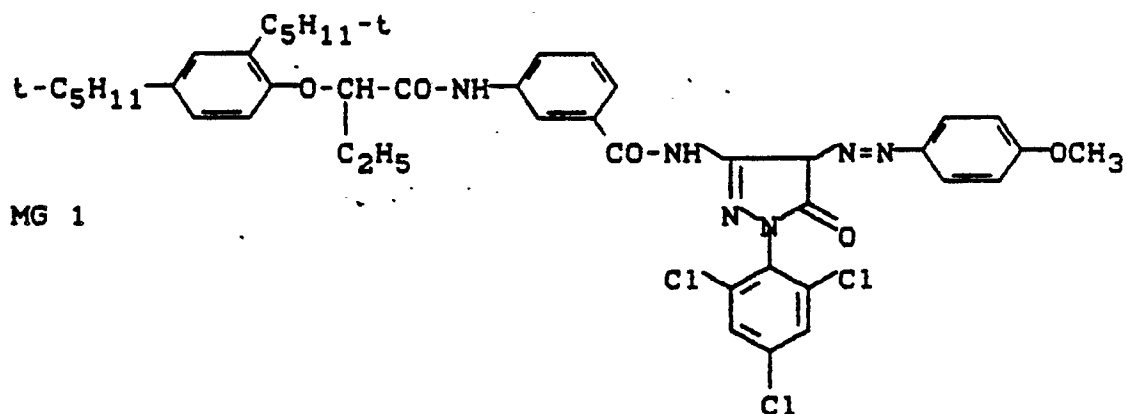
	Kuppler	Ölformer	E	D _{max}	γ	S
A	V 1	VÖ 1	±0 (Typ)	2,0	0,8	0,12
			(+ 0,5)	(2,10)	(0,65)	(0,18)
B	C 2	ÖF 11	+ 2,0	2,88	1,10	0,11
			(+ 2,0)	(2,75)	(1,10)	(0,12)

Nach Einwirkung von 10 ppm Formalin bei 70 % rel. Feuchte für 21 Tage vor der Belichtung u. Verarbeitung war D_{max} von Material A auf 0,95 von Material B nur auf 2,70 zurückgegangen.

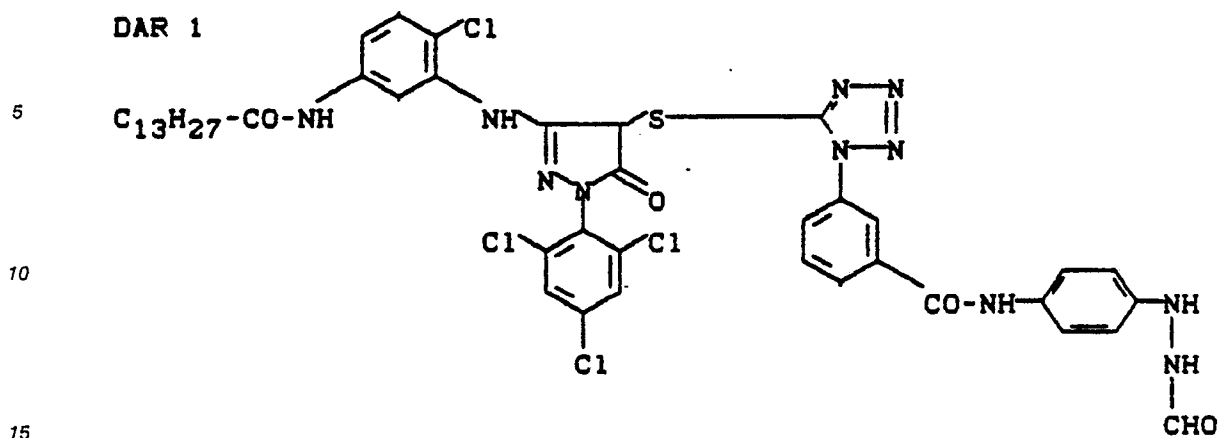
Folgende Verbindungen wurden verwendet:



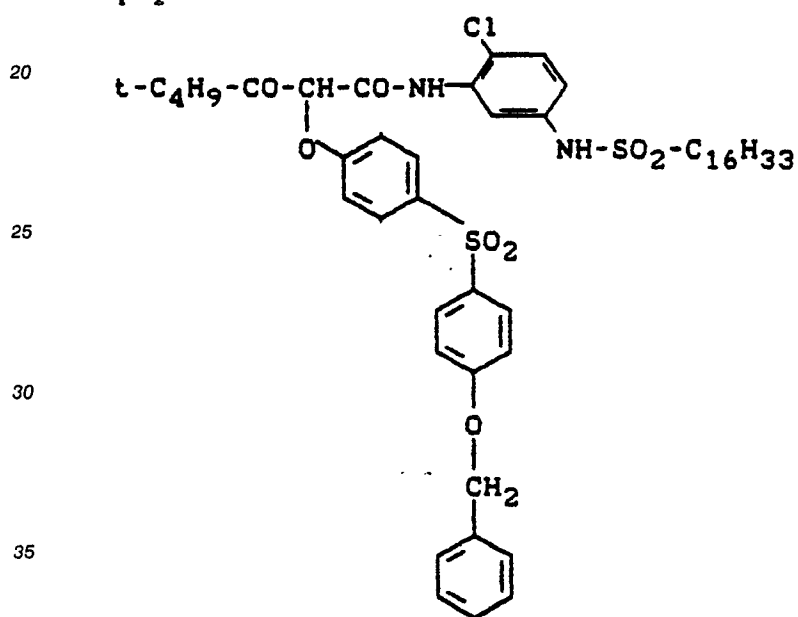




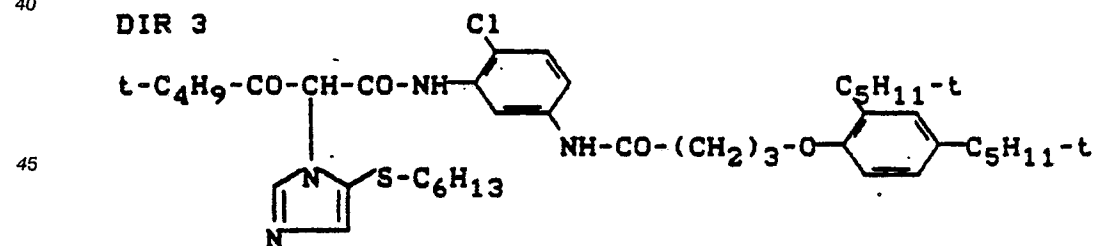
DAR 1



Y 1

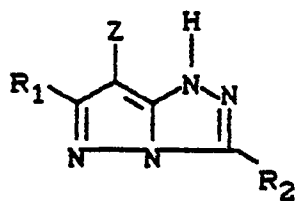


DIR 3

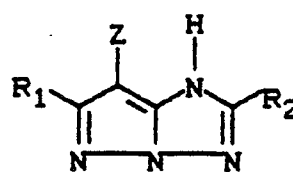


Ansprüche

- 55 1. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, das in wenigstens einer Silberhalogenidemulsionsschicht einen Purpurkuppler der Formeln (I) oder (II)



(I)



(II)

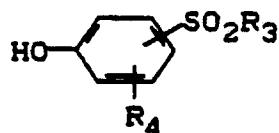
worin

R₁ Alkyl, Aryl oder ein Ballastrest,

R₂ ein Ballastrest, Alkyl oder Aryl,

Z Wasserstoff oder eine Gruppe die bei Reaktion mit dem Entwickleroxidaionsprodukt abgespalten werden kann, bedeuten,

und eine Verbindung der Formel (III)



(III)

enthält, worin

R₃ Alkyl, Alkoxy, Aryl, gegebenenfalls substituiertes Amino oder den Rest eines Heterocyclus,

R₄ COR₅, NHR₆, S(O)_nR₇

R₅ OR₈, NHR₈, Alkyl, Aryl oder Heterocyclus,

R₆ SO₂R₈, COR₈ oder CONHR₈,

R₇ Alkyl, Aryl oder NHR₈,

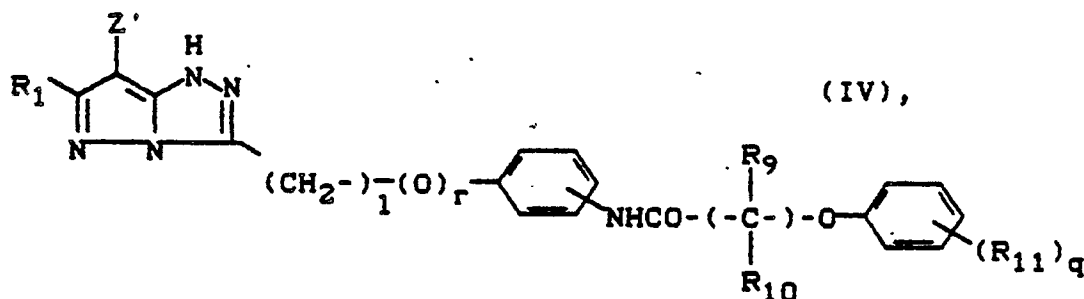
R₈ Alkyl oder Aryl und

n 0, 1 oder 2

bedeuten, mit Ausnahme von Verbindungen bei denen R₃ für einen an der Methylengruppe substituierten Carboxy-methoxyphenyl-, Carboxymethoxy-, Alkoxy-carbonylmethoxy- oder Alkoxy-carbonylmethoxyphenyl-rest steht.

2. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, worin Z Halogen, eine Aryloxygruppe, eine Arylthiogruppe, oder eine heterocyclische Thiogruppe, bedeutet.

3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, worin der Purpur-Kuppler der Formel (IV)



(IV),

entspricht, worin

Z' eine Gruppe ist, die durch Reaktion mit dem Entwickleroxidaionsprodukt abgespalten wird,

R₉ und R₁₀ Wasserstoff oder Alkyl,

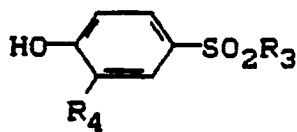
R₁₁ Alkyl, Halogen oder Hydroxy,

l, p und q eine Zahl 0 bis 4 und

r 0 oder 1 bedeuten.

4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 3, worin
l eine Zahl 0 bis 3,
p eine Zahl 1 bis 3 und
q eine Zahl 1 oder 2 bedeuten.

5 5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, worin das Phenol der Formel



entspricht, und R_3 und R_4 die angegebene Bedeutung besitzen.