

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

**0 358 071
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **89115796.8**

51 Int. Cl.⁵: **G03C 7/392 , G03C 7/305**

22 Anmeldetag: **26.08.89**

30 Priorität: **08.09.88 DE 3830512**

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.03.90 Patentblatt 90/11

D-5090 Leverkusen 1(DE)

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

72 Erfinder: **Matejec, Reinhart, Dr.**

Hegelstrasse 25

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Odenwälder, Heinrich, Dr.**

Am Arenzberg 37

D-5090 Leverkusen 3(DE)

Erfinder: **Öhischläger, Hans, Dr.**

Am Katterbach 34

D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

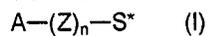
Erfinder: **Wolff, Erich, Dr.**

Balkhauser Weg 6

D-5650 Solingen(DE)

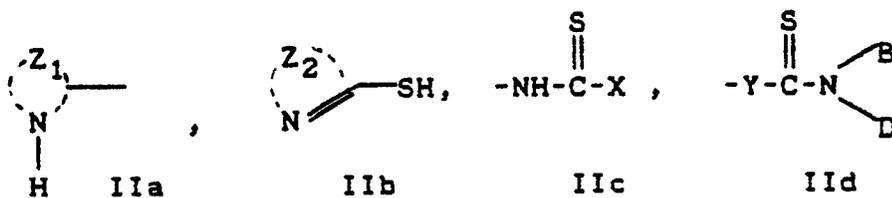
54 **Fotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

57 **Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial vom Negativtyp, bei dem wenigstens eine Silberhalogenidemulsionsschicht eine Verbindung der Formel**



am Silberhalogenidkorn adsorbiert enthält,

wobei A eine kornaktive Haftgruppe der Formeln IIa bis II d:



Z ein zweiwertiges Zwischenglied,

S* eine latente Schleiermittelgruppe, die bei der Farbentwicklung zum aktiven Schleiermittel (S) wird, und

n 0 oder 1 bedeuten, zeichnet sich durch verbesserte Empfindlichkeit aus.

EP 0 358 071 A2

Fotografisches Aufzeichnungsmaterial

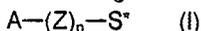
Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial von Negativ-Typ mit verbesserter Empfindlichkeit.

Es ist bekannt, mit Hilfe sogenannter DAR- und FAR-Kuppler (development accelerator releasing bzw. fogging agent releasing coupler), die bei der Kupplungsreaktion mit dem Entwickleroxidationsprodukt
5 entweder einen Entwicklungsbeschleuniger oder ein Schleiermittel abspalten, die Empfindlichkeit von fotografischen Silberhalogenidmaterialien zu erhöhen. Zu diesen Kupplern zählen auch solche Verbindungen, die einen Verbindungsteil abspalten, der sowohl eine Hydrazidgruppe (Schleiermittel) und eine Haftgruppe für die Adsorption am Silberhalogenidkorn aufweisen (DE-A 33 33 355, 3 410 616, EP-A-0 118 087, 0 147 765 und US-A-4 656 123). Die so erreichte Empfindlichkeitssteigerung ist aber für viele
10 Anwendungszwecke noch nicht ausreichend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, solche Zusätze für fotografische Materialien bereitzustellen, mit denen eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit erzielt werden kann.

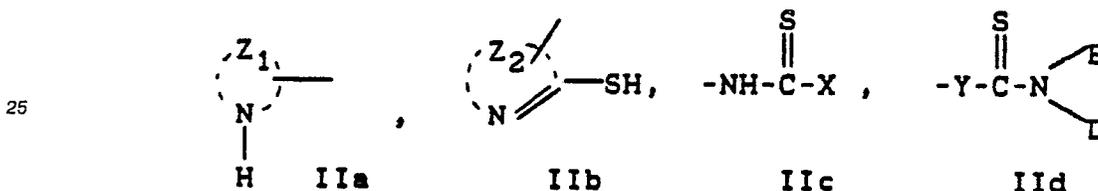
Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß eine solche Empfindlichkeitssteigerung erreicht wird, wenn man Verbindungen mit wenigstens einer kornaktiven Haftgruppe und wenigstens einer latenten
15 Schleiermittelgruppe vor der bildmäßigen Belichtung am Silberhalogenidkorn adsorbiert.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial vom Negativtyp, bei dem wenigstens eine Silberhalogenidemulsionsschicht eine Verbindung der Formel



am Silberhalogenidkorn adsorbiert enthält,

20 wobei A eine kornaktive Haftgruppe der Formeln IIa bis II d:



30 Z_1 die restlichen Glieder zur Vervollständigung eines vorzugsweise 5- oder 6-gliedrigen Ringes, der wenigstens ein weiteres Heteroatom wie ein Stickstoff- oder Schwefelatom enthält und gegebenenfalls benzo- oder naphthokondensiert ist,

Z_2 die restlichen Glieder zur Vervollständigung eines vorzugsweise 5- oder 6-gliedrigen Ringes, der gegebenenfalls benzo- oder naphthokondensiert ist,

35 X -NH₂, -NHR ,

40

-NH-NH₂, -NH-NHR, -SR,

Y -S-, -NH-, -NR-,

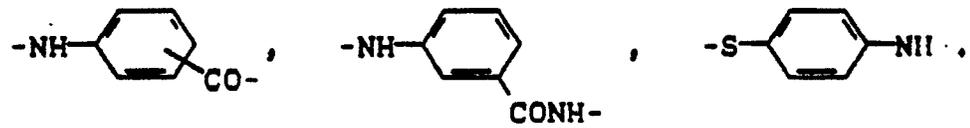
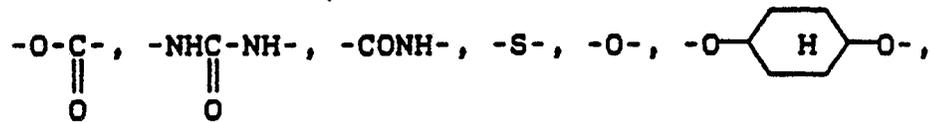
B, D Wasserstoff, R oder gemeinsam die restlichen Glieder eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes,

45 R einen aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest,

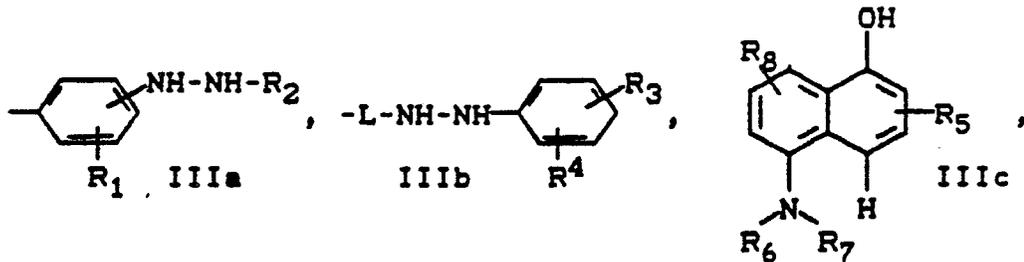
Z ein zweiwertiges Zwischenglied,

S* eine latente Schleiermittelgruppe, die bei der Farbentwicklung zum aktiven Schleiermittel (S) wird, und n 0 oder 1 bedeuten.

50 Bevorzugte zweiwertige Zwischenglieder Z sind Alkylengruppen, Arylengruppen, -COCH₂-, -COCH₂-S-, -COCH₂-O-,



Bevorzugte latente Schleiermittelgruppen S* entsprechen den Formeln IIIa bis IIIc:



25 wobei in Formel IIIc einer der Reste R₅, R₆, R₇ oder R₈ die Verknüpfungsstelle für den Rest A-(Z)_n ist.

Dabei bedeuten R₁ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy,

R₂ eine Acylgruppe, beispielsweise -CHO, -COR₉, -COOR₉, -CONH₂, -CONHR₉, -SO₂R₉, -PO(R₉)₂, -PO(OR₉)₂,

R₃ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy,

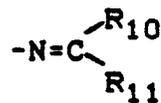
30 R₄ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Acylamino, Nitro oder Sulfonyl,

R₅ Wasserstoff, -CONHR₉, -NHCOR₉, -SO₂NHR₉, -NHCOOR₉, -NHSO₂R₉, -NHCONHR₉,

R₆ Wasserstoff oder Alkyl,

R₇ Wasserstoff oder Acyl wie -COR₉, -COOR₉, -CONHR₉, SO₂NHR₉ oder

35 R₆ und R₇ zusammen die restlichen Glieder eines heterocyclischen Ringes oder zusammen mit dem Stickstoff atom eine Azomethingruppe



R₈ Wasserstoff, Alkoxy oder Acylamino

45 R₈ und R₆ zusammen die restlichen Glieder eines heterocyclischen Ringes, z.B. eines Imidazol- oder Pyridonringes, der mit dem Naphtholring kondensiert ist,

R₉ eine gegebenenfalls substituierte aliphatische oder olefinische, cycloaliphatische oder cycloolefinische, aromatische oder heterocyclische Gruppe,

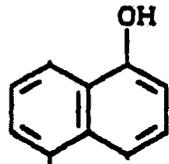
R₁₀ Wasserstoff, Alkyl, Aryl,

R₁₁ Alkyl, Aryl oder Hetaryl und

50 L eine zweiwertige Gruppe, die eine mit der Hydrazingruppe verknüpfte -CO-Gruppe enthält, z.B. $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$

oder $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$.

55 Ganz besonders bevorzugt entspricht die Verbindung I der Formel (IV)



(IV)

5



10

worin

L₁ C₁-C₆-Alkylen,

L₂ ein Schwefelatom,

R₁₂ einen heterocyclischen Rest,

p 0 oder 1 und

15

q 0 oder 1 bedeuten.

Bevorzugte heterocyclische Reste R₁₂ sind 2-Mercapto-1,3,4-thiadiazol-5-yl, 1-Amino-2-mercapto-1,3,4-triazol-5-yl, 1-Methyl-2-mercapto-1,3,4-triazol-5-yl, 2-Mercapto-5-phenyl-1,3,4-triazol-1-yl, 1,2,3-Triazol-4-yl, 2-Mercapto-4-methyl-1,3-thiazol-5-yl, Benztriazol-5-yl, Imidazol-2-yl und 1,3,4-triazol-2-yl.

20

Die Verbindungen der Formel I bzw. IV werden der Silberhalogenidemulsion vorzugsweise nach der spektralen Sensibilisierung und zwar insbesondere in Mengen von 0,005 bis 1 mMol/Mol AgNO₃, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 mMol/Mol AgNO₃ zugegeben.

25

Enthält das fotografische Material lichtempfindliche Schichten gleicher spektraler Sensibilisierung aber unterschiedliche Empfindlichkeit, werden die Verbindungen I bzw. IV bevorzugt den höchstempfindlichen Schichten zugegeben. Insbesondere werden die Verbindungen der Formeln I bzw. IV allen höchstempfindlichen Schichten zugegeben.

Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen sind:

30

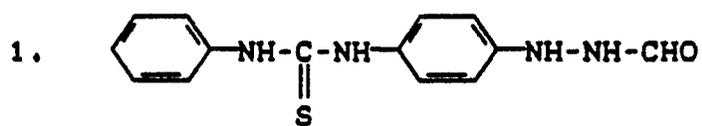
35

40

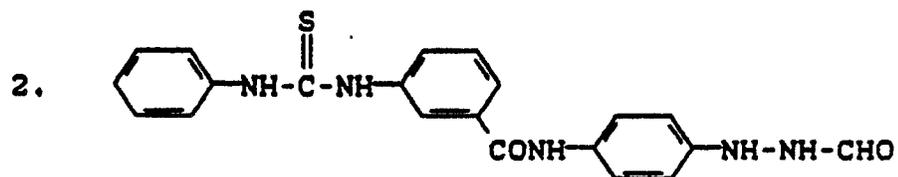
45

50

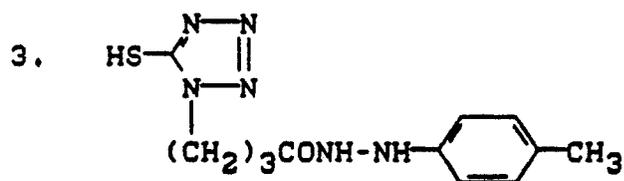
55



5

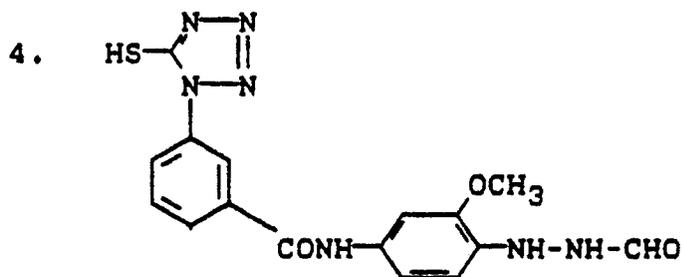


10



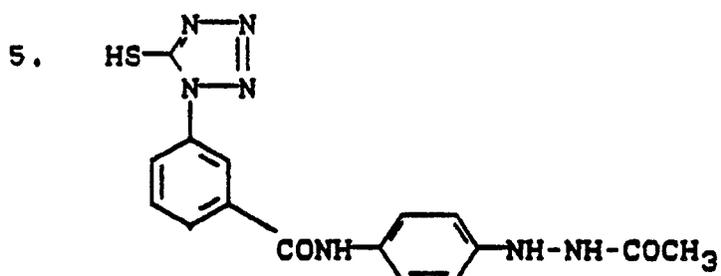
15

20



25

30



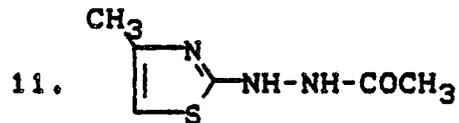
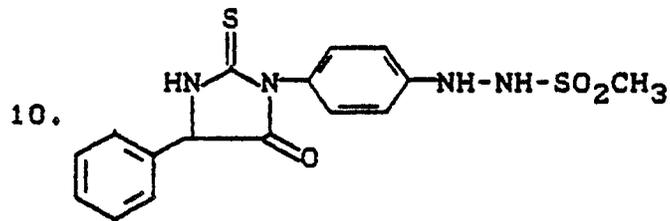
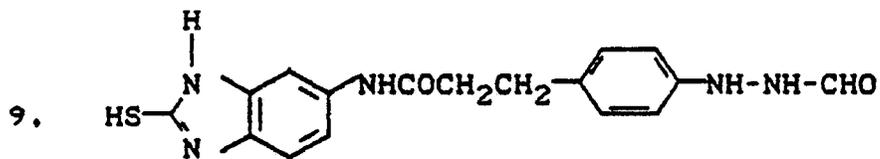
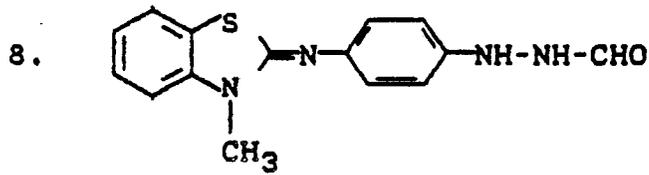
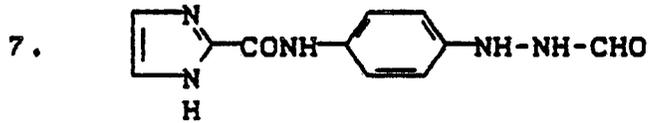
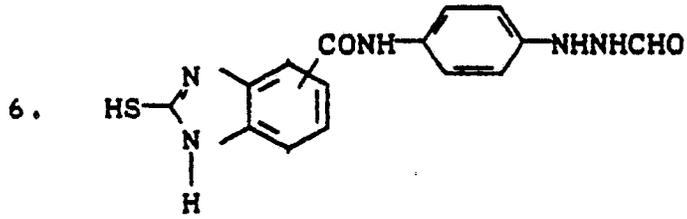
35

40

45

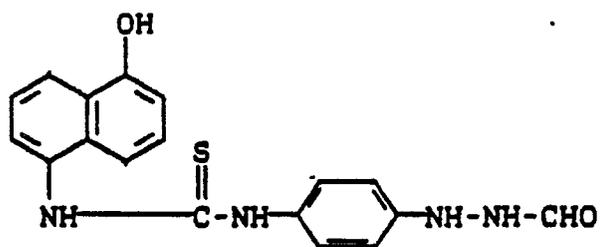
50

55



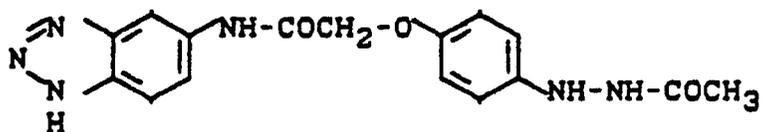
5

12.



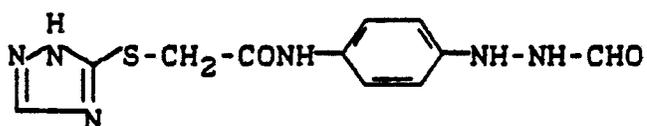
10

13.



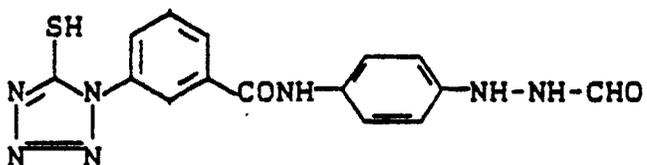
15

14.



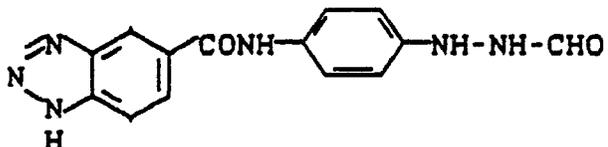
20

15.



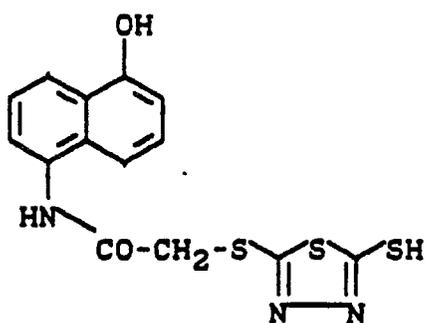
25

16.



30

17.



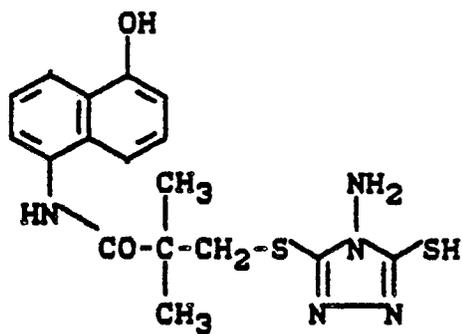
40

45

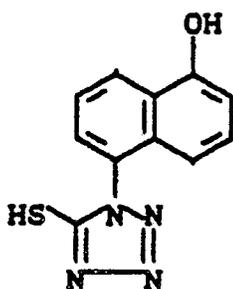
50

55

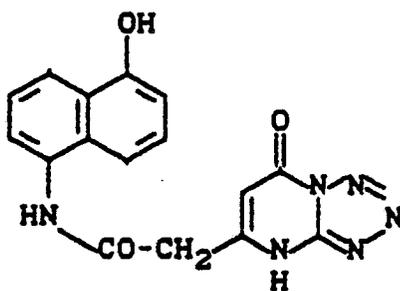
18.



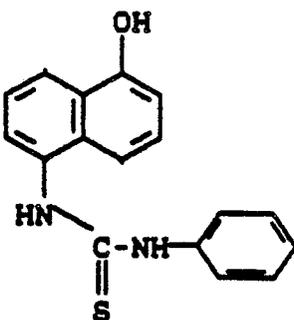
19.



20.

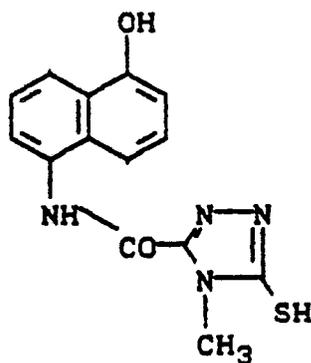


21.



5

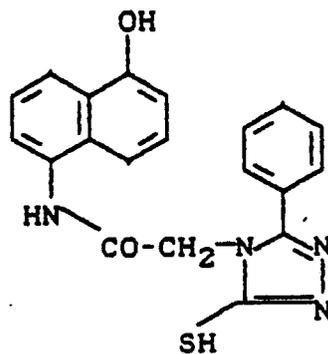
22.



10

15

23.

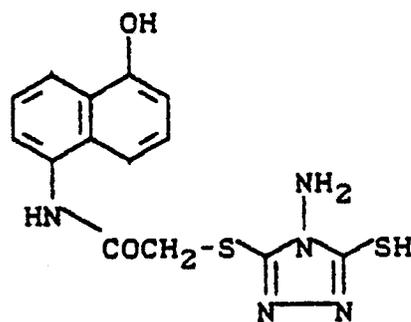


20

25

30

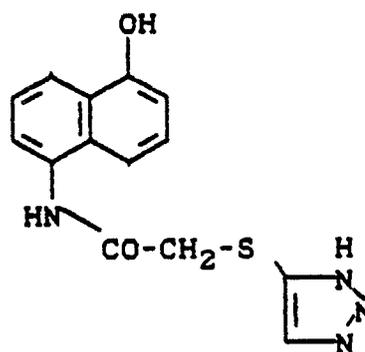
24.



35

40

25.



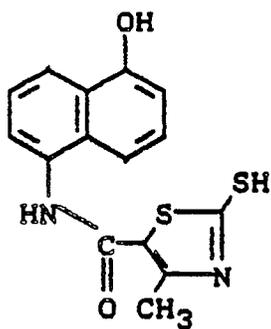
45

50

55

5

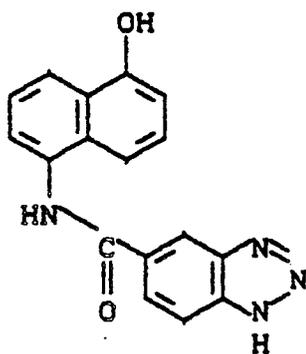
26.



10

15

27.

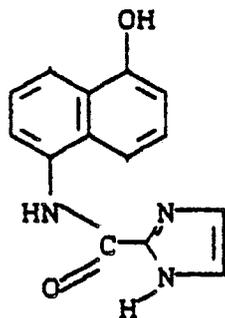


20

25

30

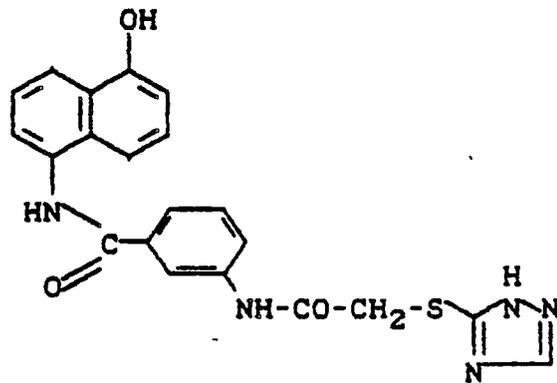
28.



35

40

29.

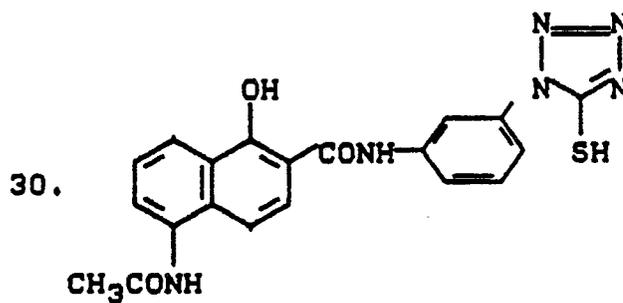


45

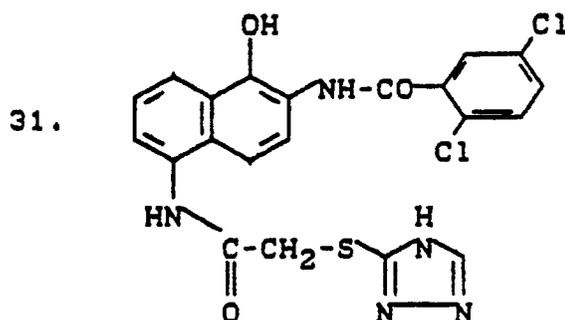
50

55

5

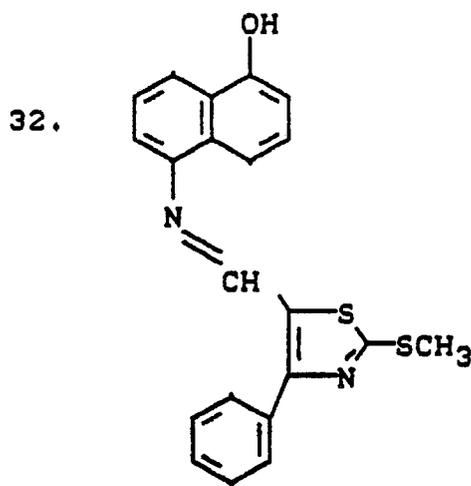


15



25

30



45

Die Verbindungen sind zum Teil literaturbekannt oder lassen sich nach literaturbekannten Verfahren herstellen.

Die Verwendung von Hydrazinderivaten in der Photographie ist schon seit langem bekannt; ausführlich berichtet darüber der Artikel; Development nucleation by hydrazine and hydrazine derivatives, Research Disclosure Nr. 23 510, Nov. 1983.

Beispiele für farbfotografische Materialien vom Negativ-Typ sind Farbnegativfilme und farbfotografisches Papier.

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

um die Adhäsion der fotografischen Emulsionsschicht zu verbessern, beispielsweise einer Corona-Entladung mit nachfolgendem Antrag einer Substratschicht.

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

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

Als Bindemittel wird vorzugsweise Gelatine, verwendet. Diese kann 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 Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise andere Proteine wie Albumin oder Casein, Cellulose, Zucker, Stärke oder Alginate. Halbsynthetische Gelatineersatzstoffe sind in der Regel modifizierte Naturprodukte. Cellulosederivate wie Hydroxyalkylcellulose, Carboxymethylcellulose und Phthalylcellulose sowie Gelatinederivate, die durch Umsetzung mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln oder durch Aufpfropfung von polymerisierbaren Monomeren erhalten worden sind, sind Beispiele hierfür.

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

Die vorzugsweise verwendete Gelatine kann durch sauren oder alkalischen Aufschluß erhalten sein. Es kann auch oxidierte Gelatine verwendet werden. Die 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.

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

Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kornbereich (core/shell), wobei die Halogenidzusammensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, wie z.B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unterschiedlich sind. Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2 μm und 2,0 μm , die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Homodisperse Korngrößenverteilung bedeutet, daß 95 % der Körner nicht mehr als $\pm 30\%$ von der mittleren Korngröße abweichen. Die Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenzotriazol 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 Press, London (1966) aus löslichen Silbersalzen und löslichen Halogeniden hergestellt werden.

Die Fällung des Halogenidsilbers 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, Thioether, 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 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 Silberhalogenidkomplexierungsmittel 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.

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

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

Die Silberhalogenidemulsion wird im allgemeinen einer chemischen Sensibilisierung unter definierten Bedingungen - pH, pAg, Temperatur, Gelatine-, Silberhalogenid, und Sensibilisatorkonzentration - bis zum Erreichen des Empfindlichkeits- und Schleieroptimums unterworfen.

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

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

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

Besonders geeignet sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- und Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. von Birr, Z. Wiss. Phot. 47 (1952), S. 2-58 beschrieben worden. Weiter können als Antischleiermittel Salze von Metallen wie Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyclen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, gegebenenfalls substituierte Benztriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyclen, z.B. Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercaptopyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, enthalten können. Weitere geeignete Verbindungen sind in Research Disclosure 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 fotografischen Emulsionsschichten oder andere hydrophile Kolloidschichten des erfindungsgemäß hergestellten lichtempfindlichen Materials können oberflächenaktive Mittel für verschiedene Zwecke enthalten, wie Überzugshilfen, zur Verhinderung der elektrischen Aufladung, zur Verbesserung der Gleiteigenschaften, zum Emulgieren der Dispersion, zur Verhinderung der Adhäsion und zur Verbesserung der fotografischen Charakteristika (z.B. Entwicklungsbeschleunigung, hoher Kontrast, Sensibilisierung usw.). Neben natürlichen oberflächenaktiven Verbindungen, z.B. Saponin, finden hauptsächlich synthetische oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) Verwendung: nicht-ionische Tenside, z.B. Alkylendioxydverbindungen, Glycerinverbindungen oder Glycidolverbindungen, kationische Tenside, z.B. höhere Alkylamine, quartäre

Ammoniumsalze, Pyridinverbindungen und andere heterocyclische Verbindungen, Sulfoniumverbindungen oder Phosphoniumverbindungen, anionische Tenside, enthaltend eine Säuregruppe, z.B. Carbonsäure-, Sulfonsäure-, eine Phosphorsäure-, Schwefelsäureester- oder Phosphorsäureestergruppe, ampholytische Tenside, z.B. Aminosäure- und Aminosulfonsäureverbindungen sowie Schwefel- oder Phosphorsäureester eines Aminoalkohols.

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

Eine Übersicht über die als Spektralsensibilisatoren geeigneten Polymethinfarbstoffe, deren geeignete Kombinationen und supersensibilisierend wirkenden Kombinationen enthält Research Disclosure 17643/1978 in Abteilung IV.

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

1. als Rotsensibilisatoren

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

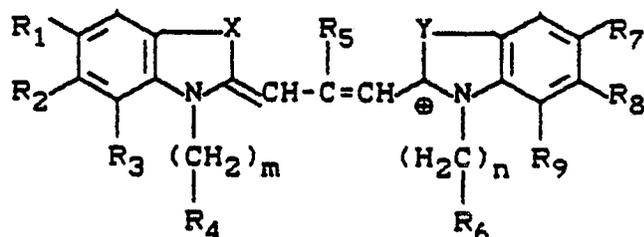
2. als Grünsensibilisatoren

9-Ethylcarbocyanine mit Benzoxazol, Naphthoxazol oder einem Benzoxazol und einem Benzthiazol als basische Endgruppen sowie Benzimidazocarbocyanine, die ebenfalls weiter substituiert sein können und ebenfalls mindestens eine Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff enthalten müssen.

3. als Blausensibilisatoren

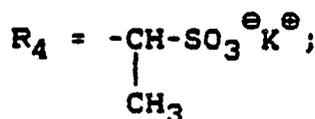
symmetrische oder asymmetrische Benzimidazo-, Oxa-, Thia- oder Selenacyanine mit mindestens einer Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff und gegebenenfalls weiteren Substituierten am aromatischen Kern, sowie Apomercocyanine mit einer Rhodaningruppe.

Als Beispiele seien, insbesondere für Negativ- und Umkehrfilm, die nachfolgend aufgeführten Rotsensibilisatoren RS, Grünsensibilisatoren GS und Blausensibilisatoren BS genannt, die jeweils einzeln oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können, z.B. RS 1 und RS 2, sowie GS 1 und GS 2.



RS 1: $R_1, R_3, R_7, R_9 = H$; $R_2, R_8 = Cl$; $R_4 = SO_3^- NH(C_2H_5)_3^+$; $R_5 = C_2H_5$; $R_6 = SO_3^-$; $m, n = 3$; $X, Y = S$;

RS 2: $R_1, R_3, R_9 = H$; $R_2 = Phenyl$;



$R_5 = C_2H_5$; $R_6 = SO_3^-$; $R_7, R_8 = -OCH_3$; $m = 2$;
 $n = 3$; $x = O$; $Y = S$;

RS 3: $R_1, R_9 = H$; R_2, R_3 zusammen $-CH=CH-CH=CH-$;
 $R_4 = SO_3^- Na^+$; $R_5 = C_2H_5$; $R_6 = SO_3^-$; $R_7, R_8 = Cl$;
 $m, n = 3$; $X = S$; $Y = N-C_2H_5$;

RS 4: $R_1 = OCH_3$; $R_2, R_8 = CH_3$; $R_3, R_4, R_7, R_9 = H$;
 $R_5 = C_2H_5$; $R_6 = SO_3^-$; $m = 2$; $n = 4$; $X = S$;
 $Y = Se$;

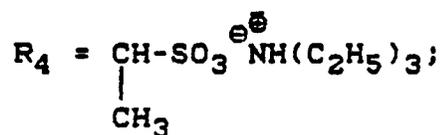
RS 5: $R_1, R_7 = H$; R_2, R_3 sowie R_8, R_9 zusammen $-CH=CH-CH=CH-$; $R_4 = SO_3^\ominus NH(C_2H_5)_3^\oplus$; $R_5 = C_2H_5$;

$R_6 = SO_3^\ominus$; $m = 2$; $n = 3$; $X, Y = S$;

5

GS 1: $R_1, R_3, R_7, R_9 = H$; $R_2 = Phenyl$;

10



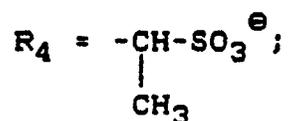
15

$R_5 = C_2H_5$; $R_6 = SO_3^\ominus$;

$R_8 = Cl$; $m = 2$; $n = 3$; $X, Y = O$;

GS 2: $R_1, R_2, R_7, R_8 = Cl$; $R_3, R_5, R_6, R_9 = H$;

20



25

$m, n = 2$; $X, Y = N-C_2H_5$;

GS 3: $R_1, R_7 = H$; R_2, R_3 sowie R_8, R_9 zusammen $-CH=CH-CH=CH-$; $R_4 = SO_3^\ominus Na^\oplus$; $R_5 = C_2H_5$;

$R_6 = SO_3^\ominus$; $m, n = 3$; $X, Y = O$;

30

GS 4: $R_1, R_3, R_4, R_7, R_8, R_9 = H$; $R_2 = OCH_3$; $R_5 = C_2H_5$;

$R_6 = SO_3^\ominus$; $m = 2$; $n = 4$; $X = O$; $Y = S$;

35

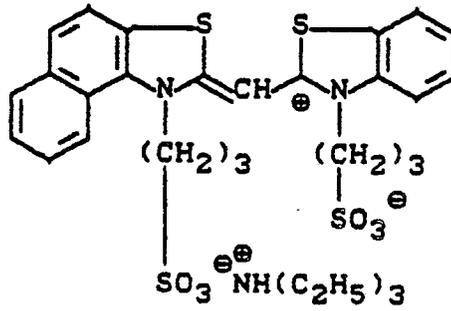
40

45

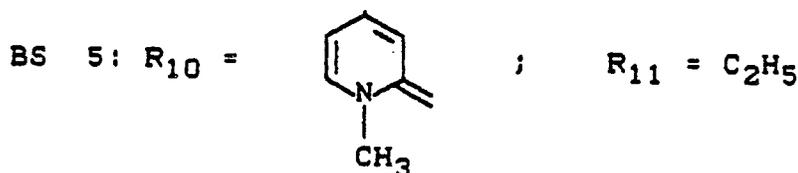
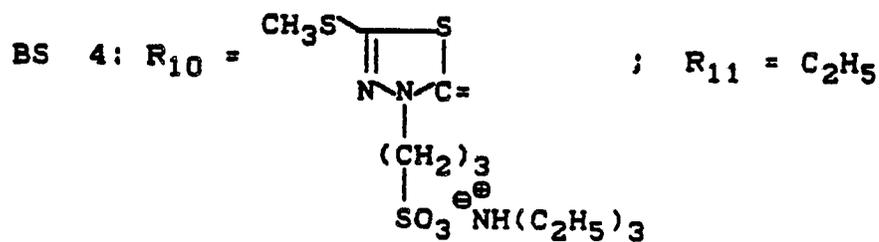
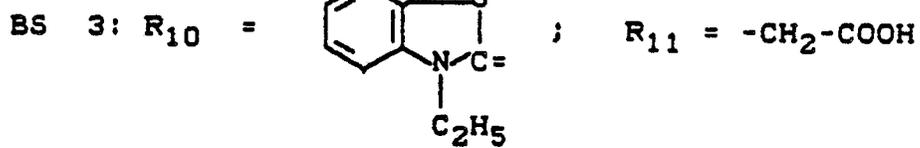
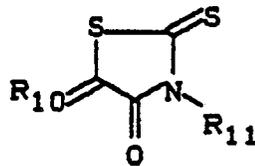
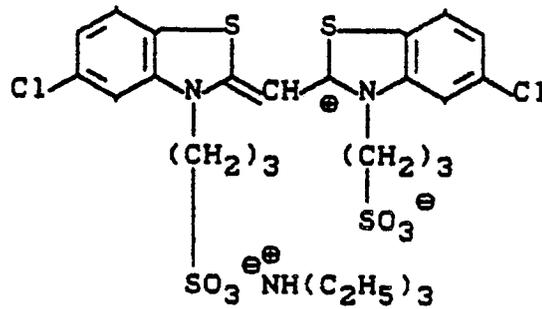
50

55

BS 1:



BS 2:



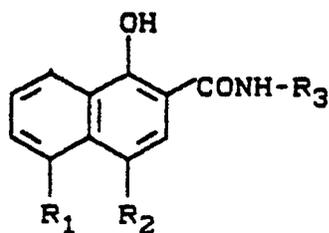
Auf Sensibilisatoren kann verzichtet werden, wenn für einen bestimmten Spektralbereich die Eigenemp-

findlichkeit des Silberhalogenids ausreichend ist, beispielsweise die Blauempfindlichkeit von Silberbromiden.

Den unterschiedlich sensibilisierten Emulsionsschichten werden nicht diffundierende monomere oder polymere Farbkuppler zugeordnet, die sich in der gleichen Schicht oder in einer dazu benachbarten Schicht befinden können. Gewöhnlich werden den rotempfindlichen Schichten Blau grüncuppler, den grünempfindlichen Schichten Purpurkuppler und den blauempfindlichen Schichten Gelbkuppler zugeordnet.

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

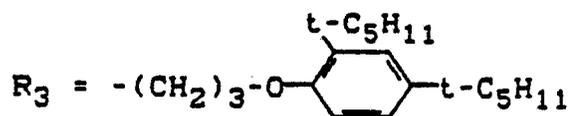
10



15

BG 1: $R_1 = H$; $R_2 = H$;

20



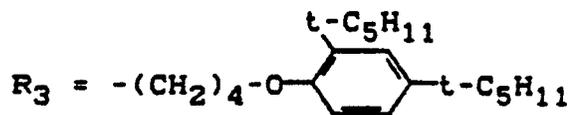
25

BG 2: $R_1 = -NHCOOCH_2-CH(CH_3)_2$; $R_2 = H$; $R_3 = -(CH_2)_3-OC_{12}H_{25}$

BG 3: $R_1 = H$; $R_2 = -OCH_2-CH_2-SO_2CH_3$; $R_3 = C_{15}H_{33}$

BG 4: $R_1 = H$; $R_2 = -OCH_2-CONH-(CH_2)_2-OCH_3$;

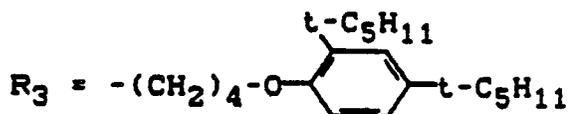
30



35

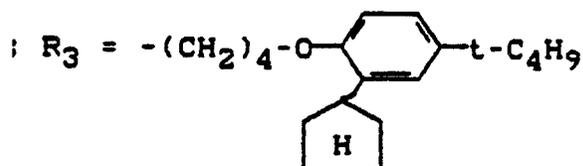
BG 5: $R_1 = H$; $R_2 = H$;

40



45

BG 6: $R_1 = H$; $R_2 = H$;

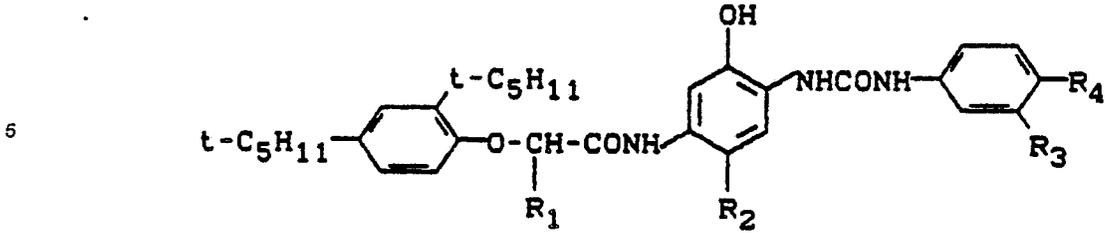


50

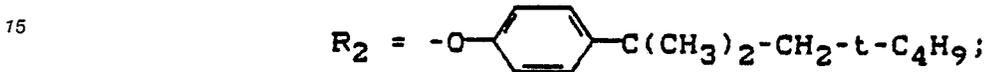
BG 7: $R_1 = H$; $R_2 = Cl$; $R_3 = -C(C_2H_5)_2-(CH_2)_{20}-CH_3$

BG 8: $R_1 = H$; $R_2 = -O-CH_2-CH_2-S-CH(COOH)-C_{12}H_{25}$ $R_3 = \text{Cyclohexyl}$

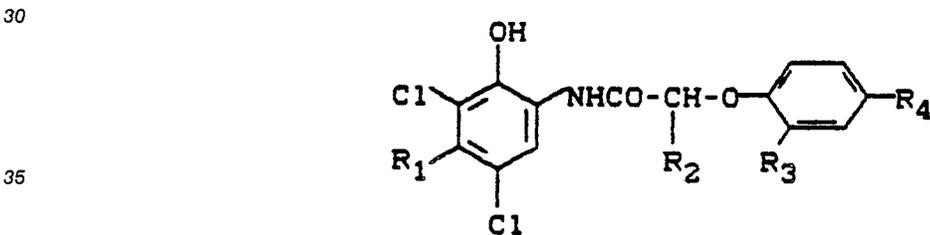
55



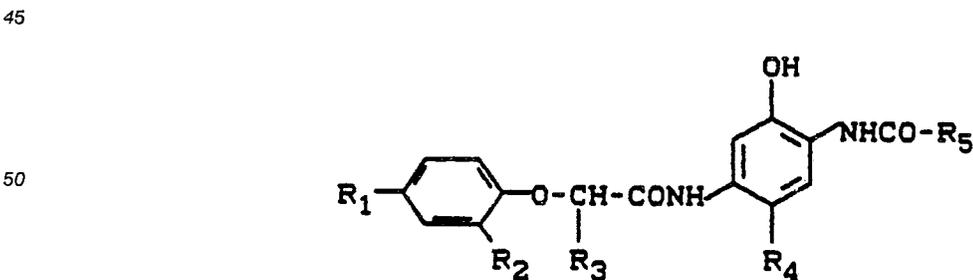
- 10
 BG 9: R₁ = -C₄H₉; R₂ = H; R₃ = -CN; R₄ = Cl
 BG 10: R₁ = -C₄H₉; R₂ = H; R₃ = H; R₄ = -SO₂CHF₂
 BG 11: R₁ = -C₄H₉;



- R₃ = H; R₄ = -CN
 20
 BG 12: R₁ = C₂H₅; R₂ = H; R₃ = H; R₄ = -SO₂CH₃
 BG 13: R₁ = -C₄H₉; R₂ = H; R₃ = H; R₄ = -SO₂-C₄H₉
 BG 14: R₁ = -C₄H₉; R₂ = H; R₃ = -CN; R₄ = -CN
 BG 15: R₁ = -C₄H₉; R₂ = H; R₃ = H; R₄ = -SO₂-CH₂-CHF₂
 BG 16: R₁ = -C₂H₅; R₂ = H; R₃ = H; R₄ = -SO₂CH₂-CHF-C₃H₇
 25
 BG 17: R₁ = -C₄H₉; R₂ = H; R₃ = H; R₄ = F
 BG 18: R₁ = -C₄H₉; R₂ = H; R₃ = H; R₄ = -SO₂-CH₃
 BG 19: R₁ = -C₄H₉; R₂ = H; R₃ = H; R₄ = -CN



- 40
 BG 20: R₁ = -CH₃; R₂ = -C₂H₅; R₃, R₄ = -t-C₅H₁₁
 BG 21: R₁ = -CH₃; R₂ = H; R₃, R₄ = -t-C₅H₁₁
 BG 22: R₁ = -C₂H₅; R₂ = -C₂H₅; R₃, R₄ = -t-C₅H₁₁
 BG 23: R₁ = -C₂H₅; R₂ = -C₄H₉; R₃, R₄ = -t-C₅H₁₁
 BG 24: R₁ = -C₂H₅; R₂ = -C₄H₉; R₃, R₄ = -t-C₄H₉



- 55
 BG 25: R₁, R₂ = -t-C₅H₁₁; R₃ = -C₄H₉; R₄ = H; R₅ = -C₃F₇
 BG 26: R₁ = -NHSO₂-C₄H₉; R₂ = H; R₃ = -C₁₂H₂₅; R₄ = Cl; R₅ = Phenyl
 BG 27: R₁, R₂ = -t-C₅H₁₁; R₂ = Cl, R₃ = -CH(CH₃)₂; R₄ = Cl; R₅ = Pentafluorophenyl

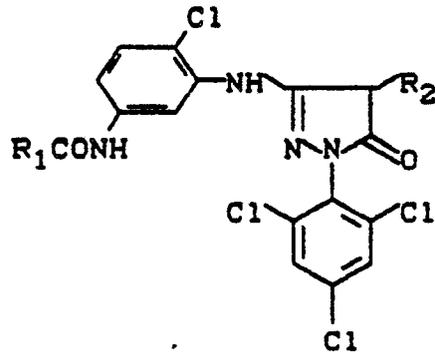
BG 28: R₁ = -t-C₅H₁₁; R₂ = Cl; R₃ = -C₆H₁₃; R₄ = Cl; R₅ = -2-Chlorphenyl

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

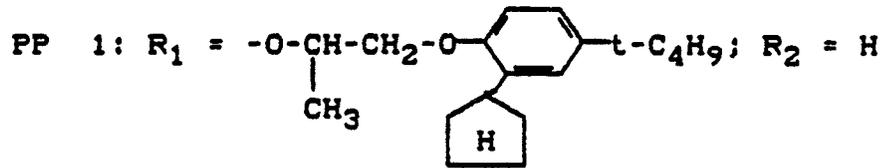
5

10

15



20



25

30

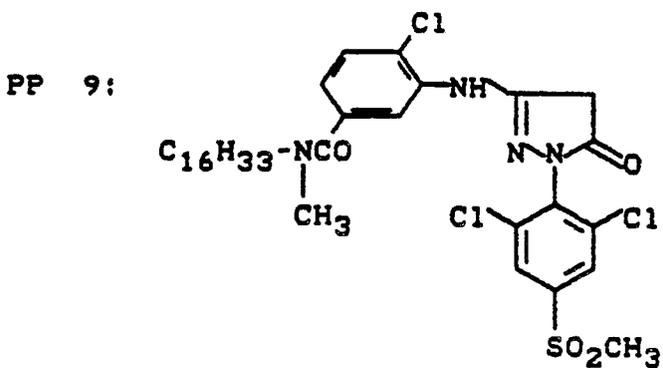
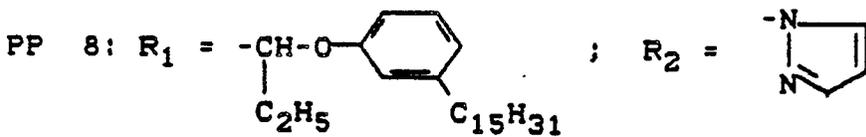
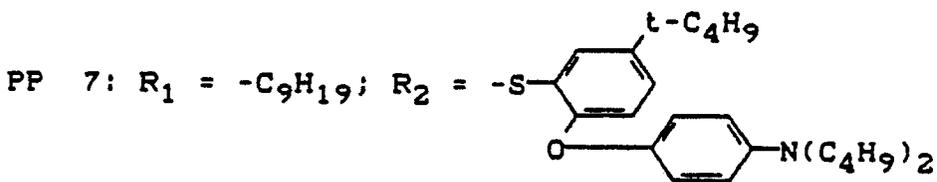
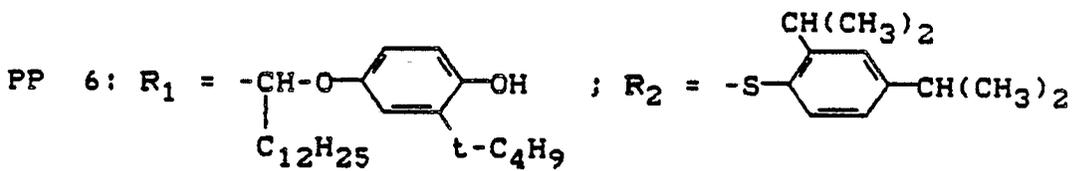
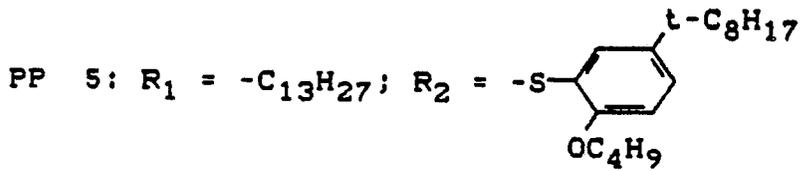
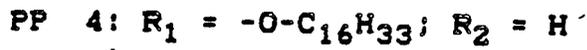
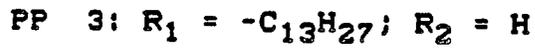
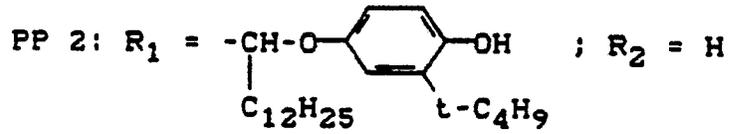
35

40

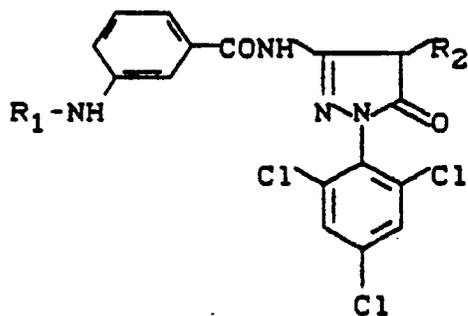
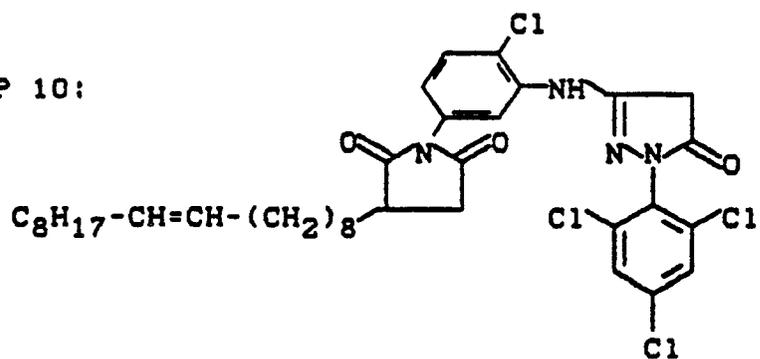
45

50

55



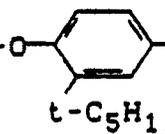
PP 10:



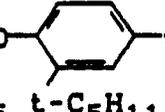
25

PP 11: $R_1 = -SO_2-$  $-OC_{12}H_{25}$; $R_2 = H$

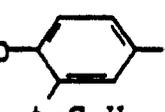
30

PP 12: $R_1 = -CO-CH_2-O-$  $-t-C_5H_{11}$; $R_2 = H$

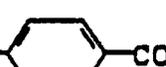
35

PP 13: $R_1 = -CO-CH(O-C_2H_5)-O-$  $-t-C_5H_{11}$; $R_2 = H$

40

PP 14: $R_1 = -CO-CH(O-C_2H_5)-O-$  $-t-C_5H_{11}$;

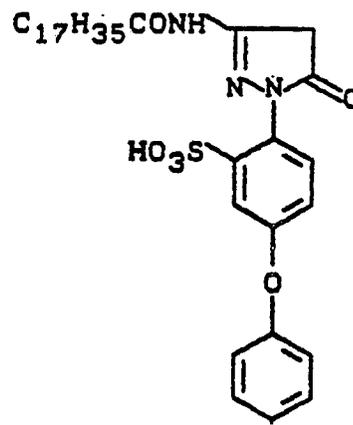
45

$R_2 = -O-$  $-COOC_2H_5$

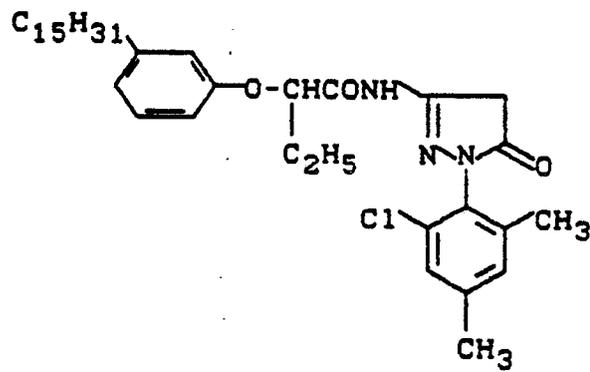
50

55

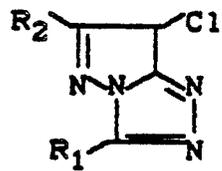
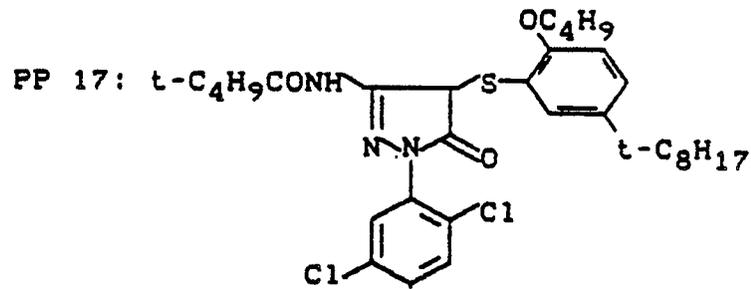
PP 15:



PP 16:



PP 17:



5

10

15

20

25

30

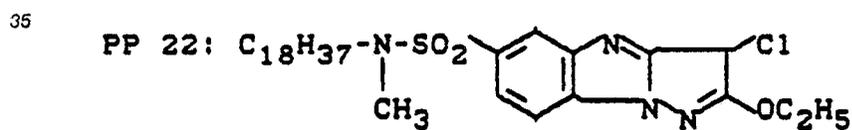
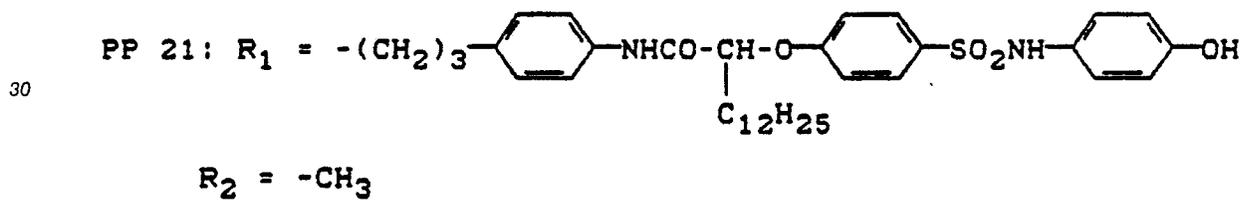
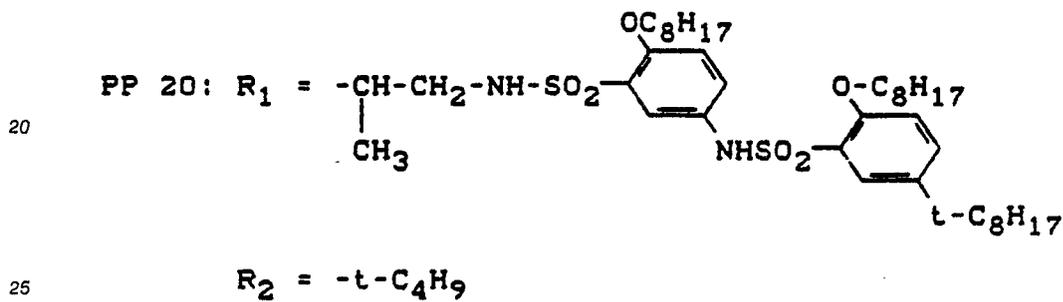
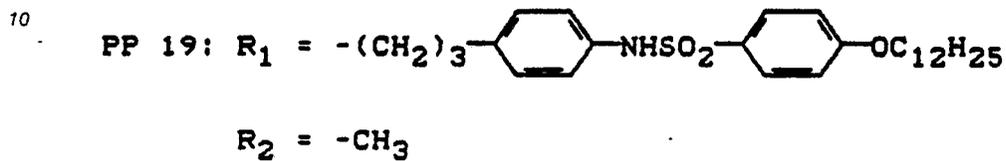
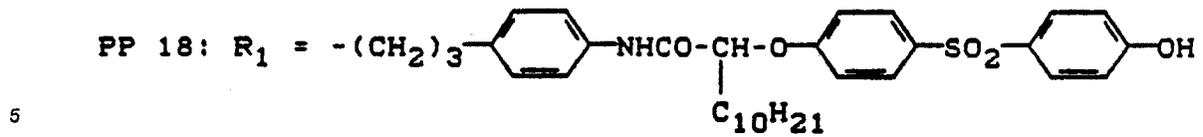
35

40

45

50

55

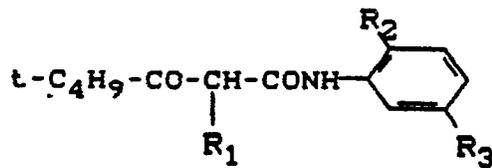


40
 Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des α -Acylacetamids; geeignete Beispiele hierfür sind α -Benzoylacetanilidkuppler und α -Pivaloylacetanilidkuppler der Formeln

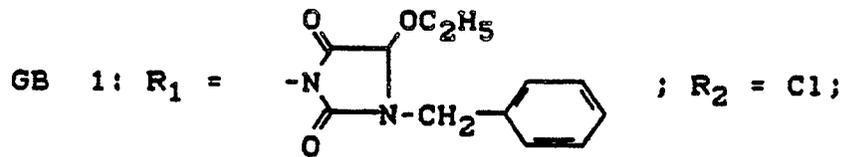
45

50

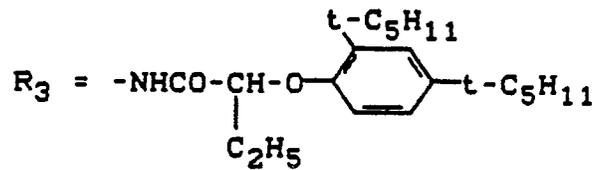
55



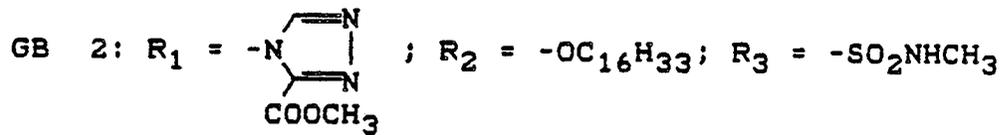
5



10

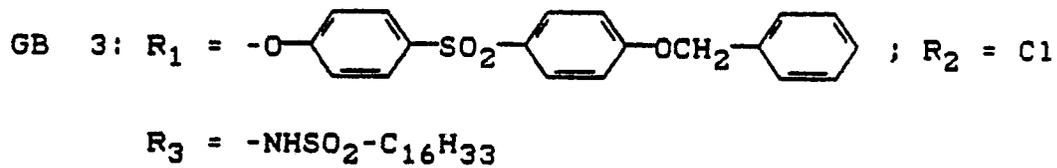


15

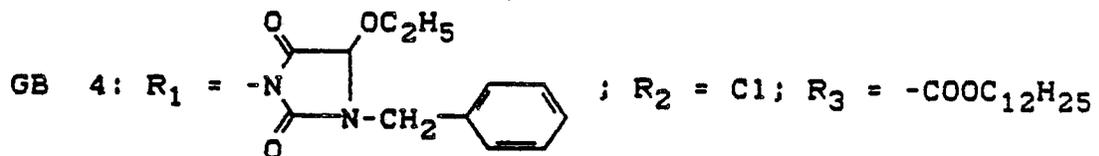


20

25

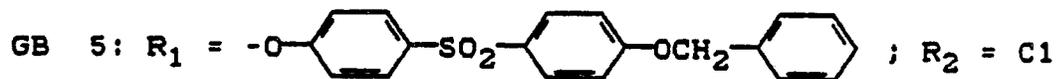


30

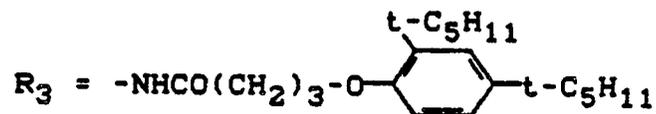


35

40



45

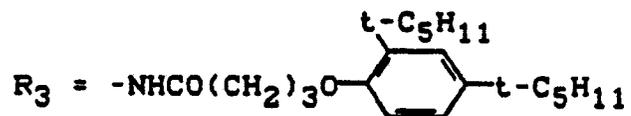


50

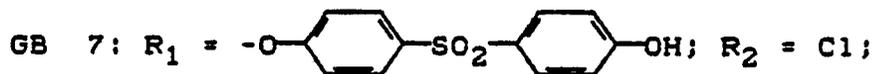
55



5



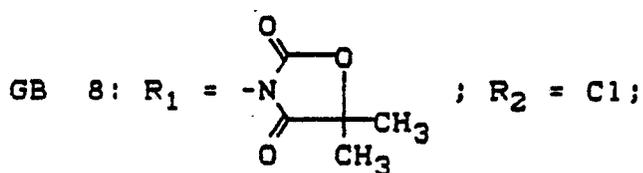
10



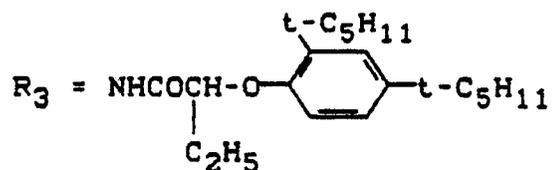
15



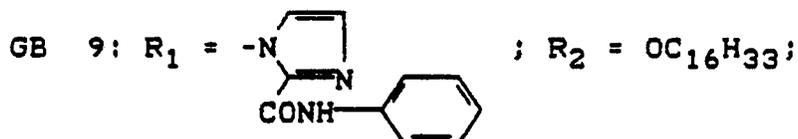
20



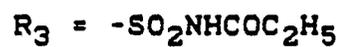
25



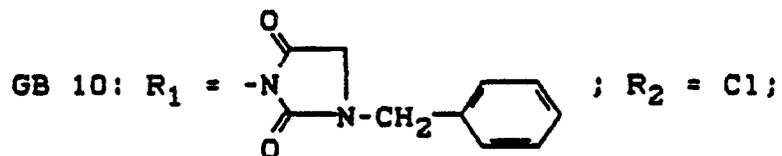
30



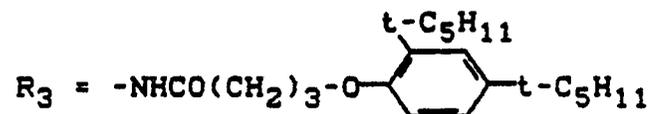
35



40



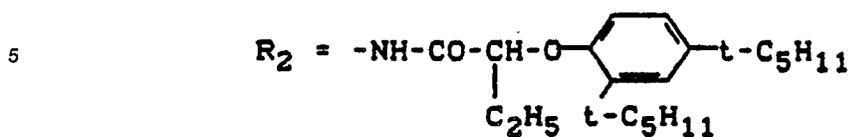
45



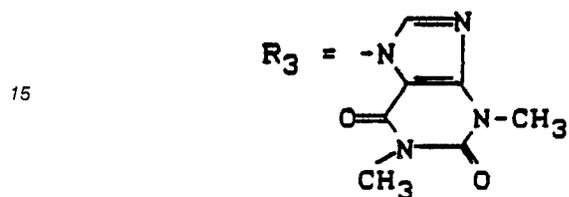
50

55

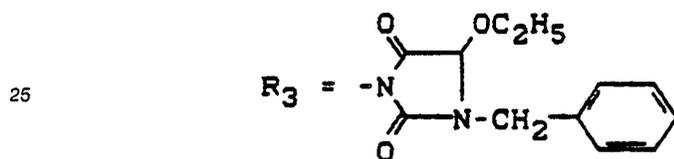
GB 15: $R_1, R_3, R_5, R_6 = H$; $R_4 = -OCH_3$;



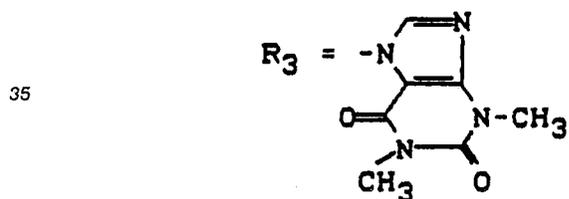
10 GB 16: $R_2, R_6 = H$; $R_1 = -OC_{16}H_{33}$; $R_4, R_5 = -OCH_3$;



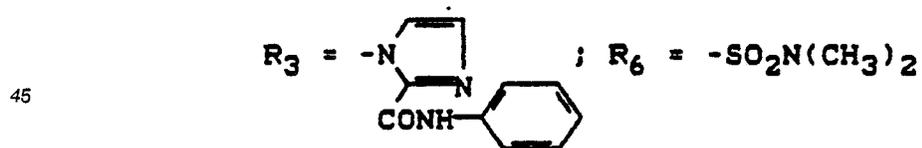
20 GB 17: $R_2, R_6 = H$; $R_1 = -OCH_3$; $R_4 = Cl$; $R_5 = -COOC_{12}H_{25}$;



30 GB 18: $R_2 = H$; $R_1 = -OC_{16}H_{33}$; $R_4 = Cl$; $R_5, R_6 = -OCH_3$;



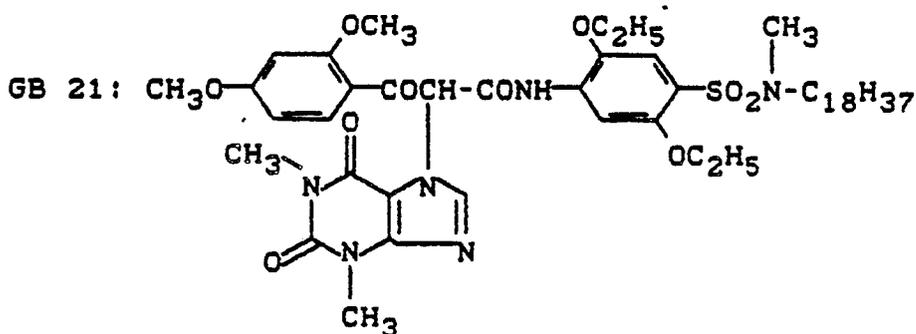
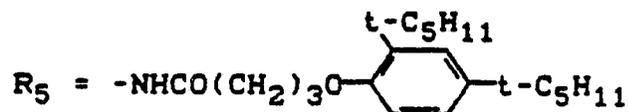
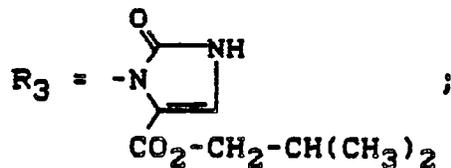
40 GB 19: $R_2, R_5 = H$; $R_1 = -OC_{16}H_{33}$; $R_4 = -OCH_3$;



50

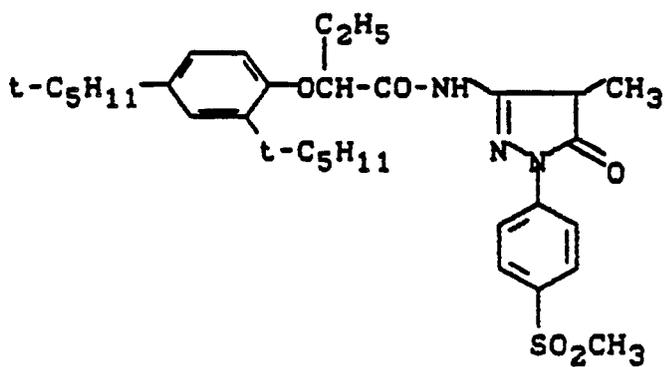
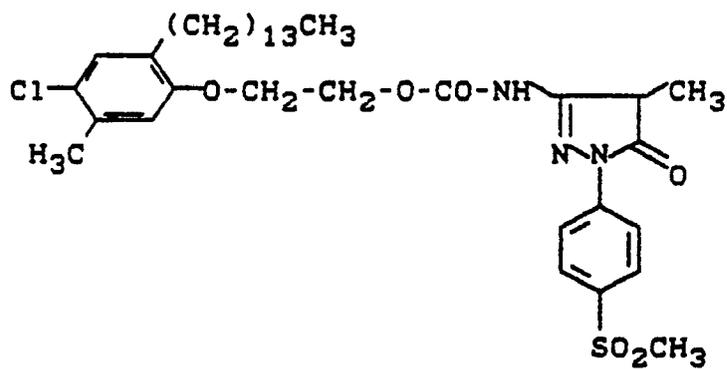
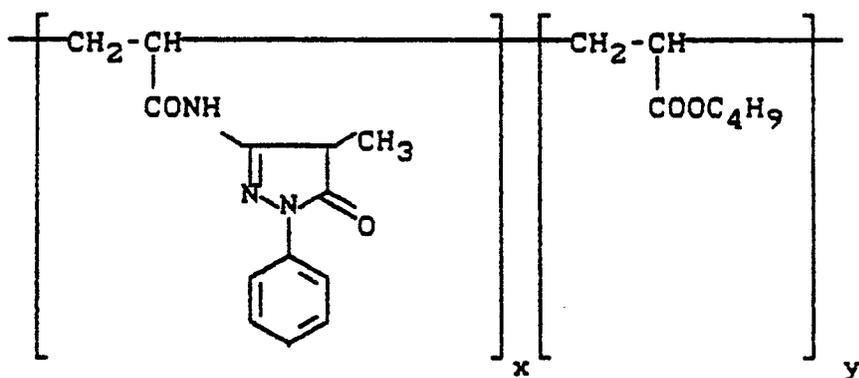
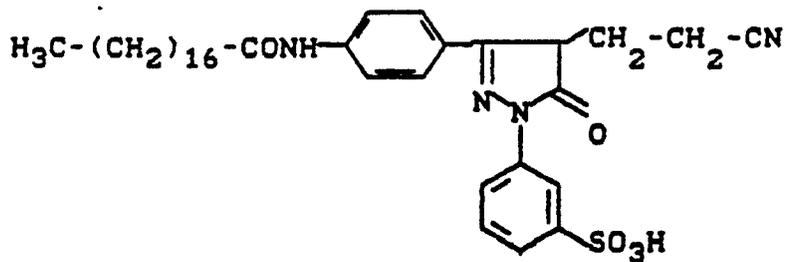
55

GB 20: $R_2, R_6 = H$; $R_1, R_4 = -OCH_3$;



Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind solche zu rechnen, die farblos sind, als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird (Maskenkuppler), und die Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbwirkstoffoxidasionsprodukten im wesentlichen farblose Produkte ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbwirkstoffoxidasionsprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei entweder direkt oder nachdem aus dem primär abgespaltenen Rest eine oder mehrere weitere Gruppen abgespalten worden sind (z.B. DE-A-27 03-145, DE-A-28 55 697, DE-A-31 05 026, DE-A-33 19 428), eine bestimmte erwünschte fotografische Wirksamkeit entfaltet, z.B. als Entwicklungsinhibitor oder -accelerator. Beispiele für solche 2-Äquivalentkuppler sind die bekannten DIR-Kuppler wie auch DAR-bzw. FAR-Kuppler, wobei letztere zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Verbindungen zugesetzt werden können.

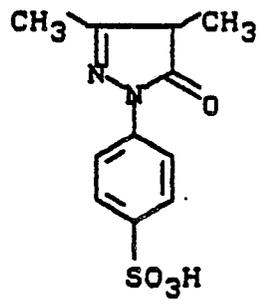
Beispiele für Weißkuppler sind:



55

5

10



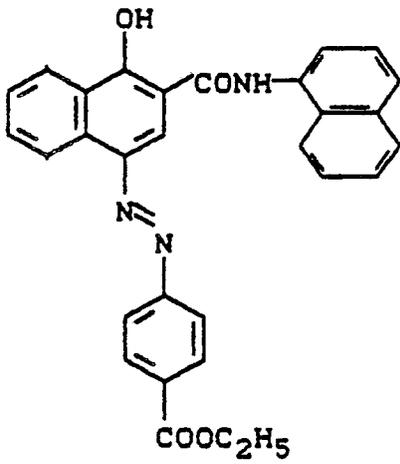
Beispiele für Maskenkuppler sind

15

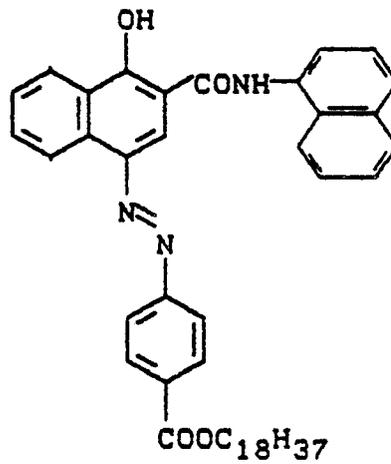
20

25

30



;



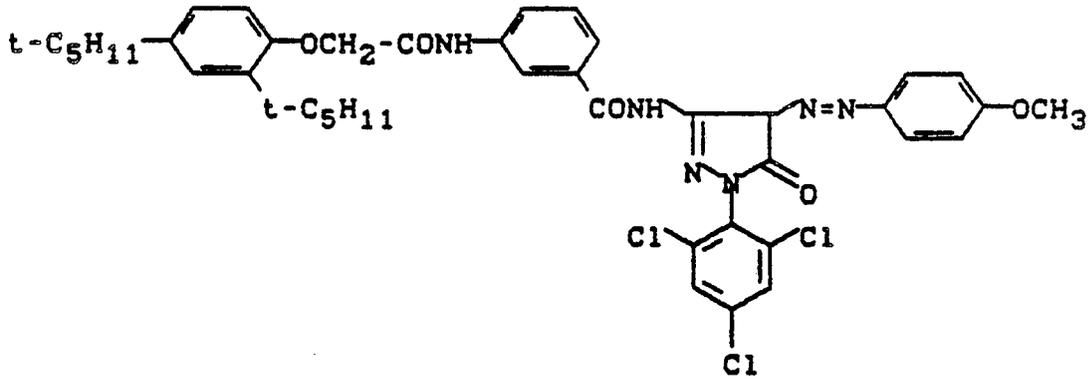
35

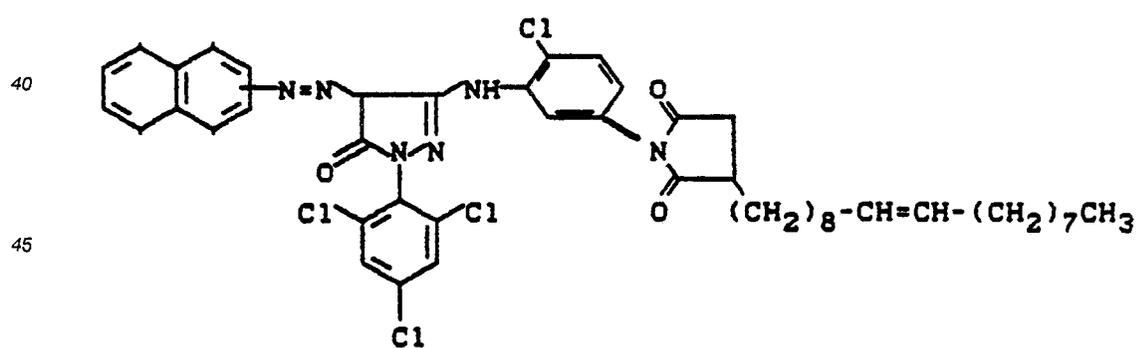
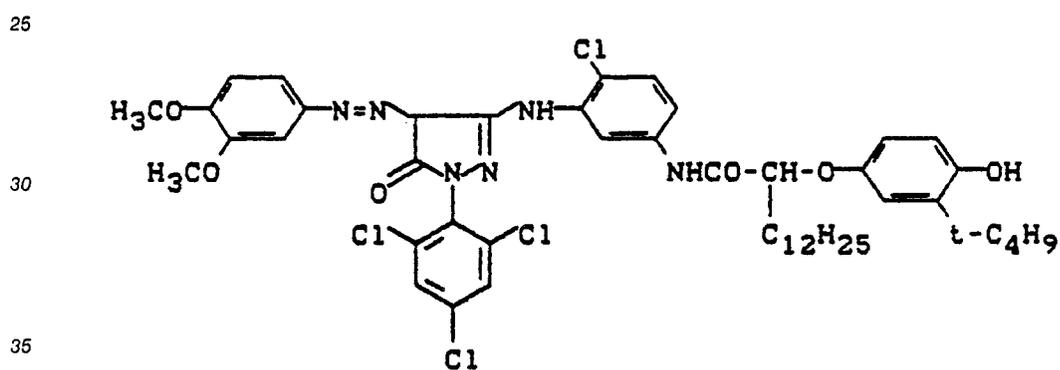
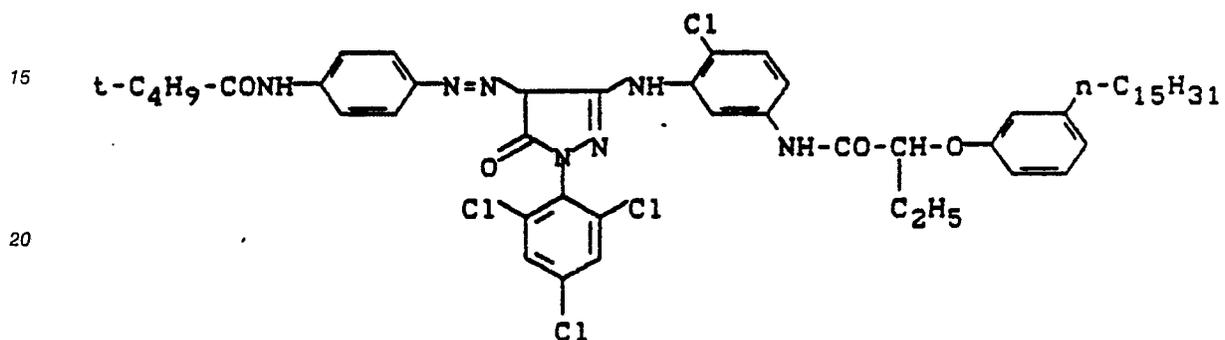
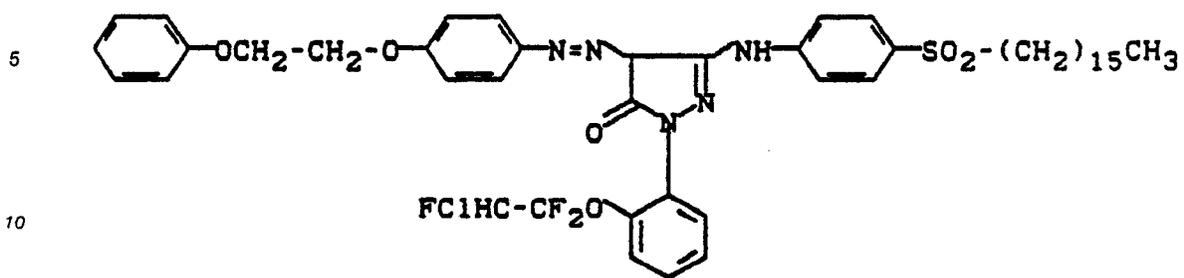
40

45

50

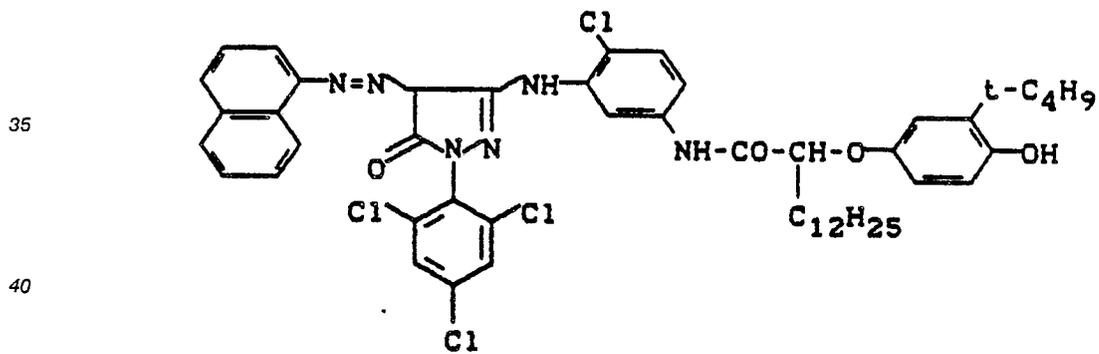
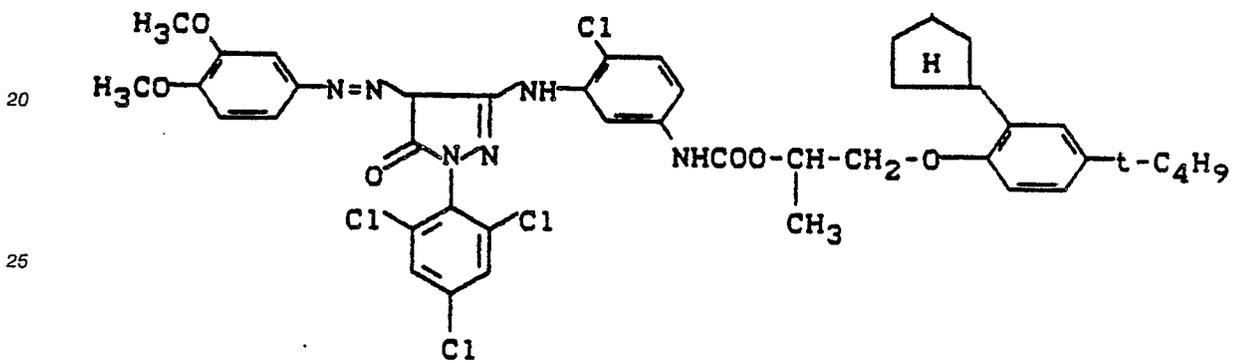
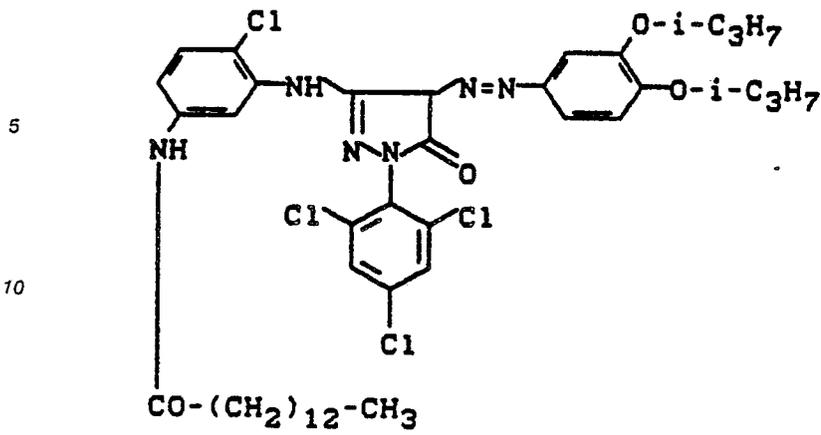
55

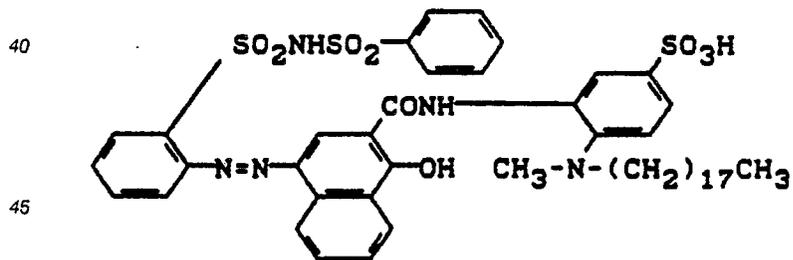
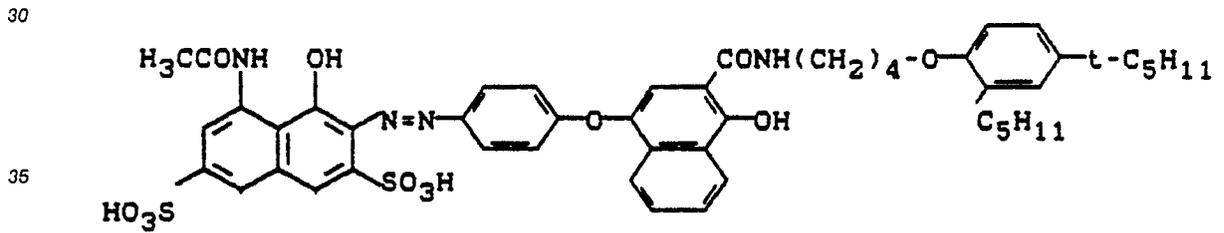
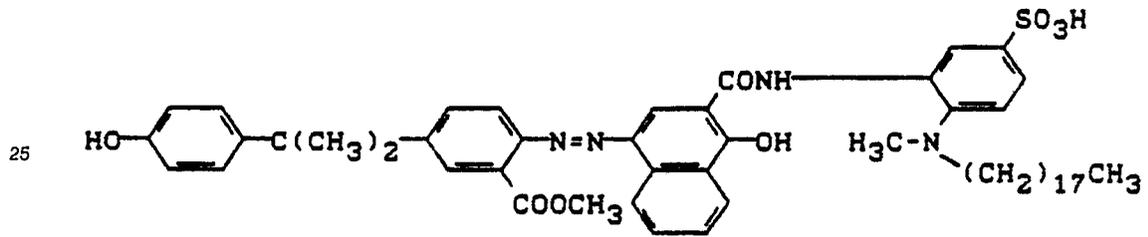
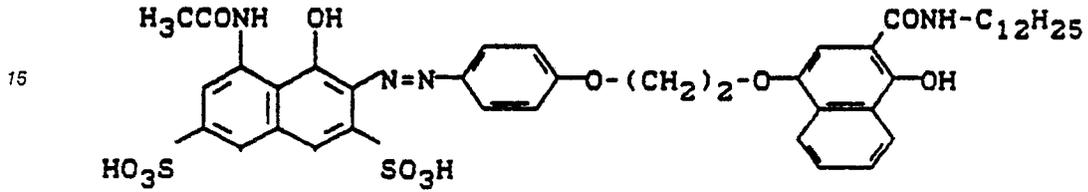
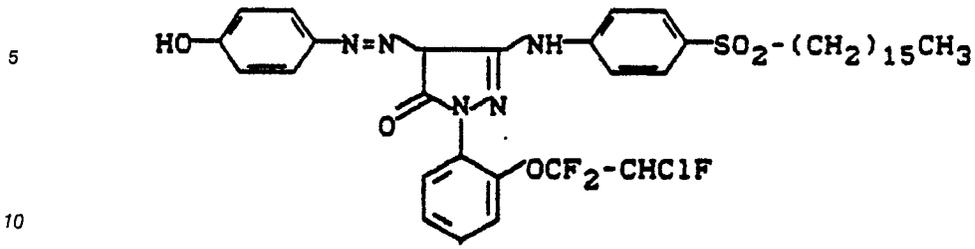




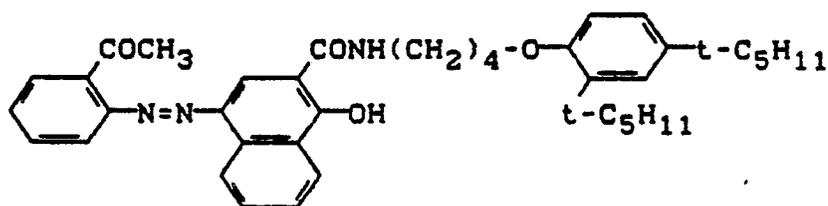
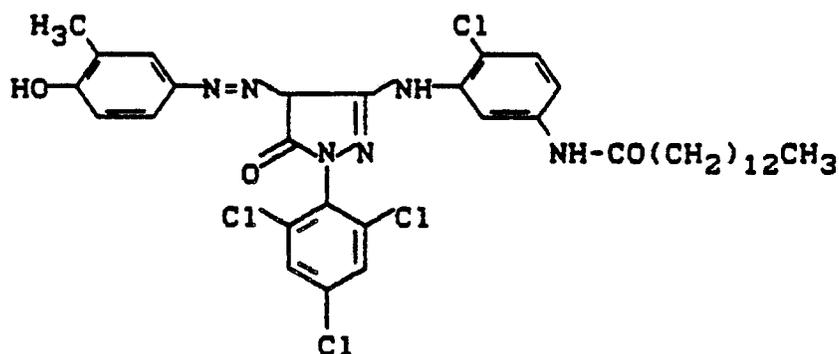
50

55





55



25

30

DIR-Kuppler, die Entwicklungsinhibitoren vom Azoltyp, z.B. Triazole und Benzotriazole freisetzen, sind in DE-A-2 414 006, 2 610 546, 2 659 417, 2 754 281, 2 726 180, 3 626 219, 3 630 564, 3 636 824, 3 644 416 und 2 842 063 beschrieben. Weitere Vorteile für die Farbwiedergabe, d.h., Farbtrennung und Farbreinheit, und für die Detailwiedergabe, d.h., Schärfe und Körnigkeit, sind mit solchen DIR-Kupplern zu erzielen, die z.B. den Entwicklungsinhibitor nicht unmittelbar als Folge der Kupplung mit einem oxidierten Farentwickler abspalten, sondern erst nach einer weiteren Folgereaktion, die beispielsweise mit einer Zeitsteuergruppe erreicht wird. Beispiele dafür sind in DE-A-28 55 697, 32 99 671, 38 18 231, 35 18 797, in EP-A-157 146 und 204 175, in US-A-4 146 396 und 4 438 393 sowie in GB-A-2 072 363 beschrieben.

DIR-Kuppler, die einen Entwicklungsinhibitor freisetzen, der im Entwicklerbad zu im wesentlichen fotografisch unwirksamen Produkten zersetzt wird, sind beispielsweise in DE-A-32 09 486 und in EP-A-167 168 und 219 713 beschrieben. Mit dieser Maßnahme wird eine störungsfreie Entwicklung und Verarbeitungskonstanz erreicht.

35

Bei Einsatz von DIR-Kupplern, insbesondere von solchen, die einen gut diffundierbaren Entwicklungsinhibitor abspalten, lassen sich durch geeignete Maßnahmen bei der optischen Sensibilisierung Verbesserungen der Farbwiedergabe, z.B. eine differenziertere Farbwiedergabe, erzielen, wie beispielsweise in EP-A-115 304, 167 173, GB-A-2 165 058, DE-A-3 700 419 und US-A-707 436 beschrieben.

40

Die DIR-Kuppler können in einem mehrschichtigen fotografischen Material den unterschiedlichsten Schichten zugesetzt werden, z.B. auch lichtunempfindlichen oder Zwischenschichten. Vorzugsweise werden sie jedoch den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten zugesetzt, wobei die charakteristischen Eigenschaften der Silberhalogenidemulsion, z.B. deren Iodidgehalt, die Struktur der Silberhalogenidkörner oder deren Korngrößenverteilung von Einfluß auf die erzielten fotografischen Eigenschaften sind. Der Einfluß der freigesetzten Inhibitoren kann beispielsweise durch den Einbau einer Inhibitorfängerschicht gemäß DE-A-24 31 223 begrenzt werden. Aus Gründen der Reaktivität oder Stabilität kann es vorteilhaft sein, einen DIR-Kuppler einzu setzen, der in der jeweiligen Schicht, in der er eingebracht ist, eine von der in dieser Schicht zu erzeugenden Farbe abweichende Farbe bei der Kupplung bildet.

45

Zur Steigerung der Empfindlichkeit, des Kontrastes und der maximalen Dichte können vor allem DAR- bzw. FAR-Kuppler eingesetzt werden, die einen Entwicklungsbeschleuniger oder ein Schleiermittel abspalten. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise in DE-A-2 534 466, 3 209 110, 3 333 355, 3 410 616, 3 429 545, 3 441 823, in EP-A-89 834, 110 511, 118 087, 147 765 und in US-A-4 628 572 und 4 656 123 beschrieben.

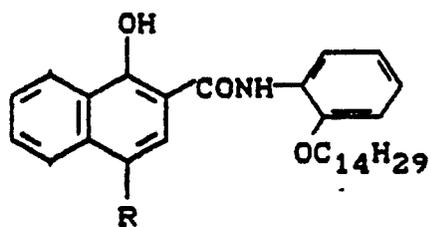
Als Beispiel für den Einsatz von DAR-Kuppler wird auf EP-A-193 389 verwiesen.

55

Es kann vorteilhaft sein, die Wirkung einer aus einem Kuppler abgespaltenen fotografisch wirksamen Gruppe dadurch zu modifizieren, daß eine intermolekulare Reaktion dieser Gruppe nach ihrer Freisetzung mit einer anderen Gruppe gemäß DE-A-3 506 805 eintritt.

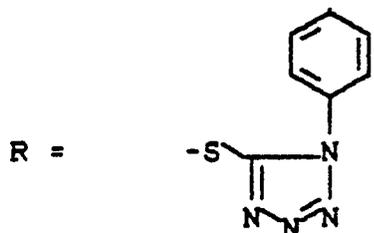
Beispiele für DIR-Kuppler sind:

5



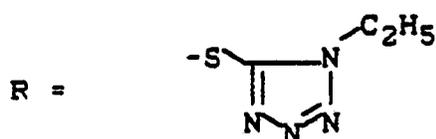
10

15



DIR 1

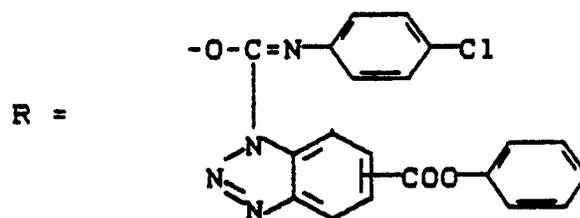
20



DIR 2

25

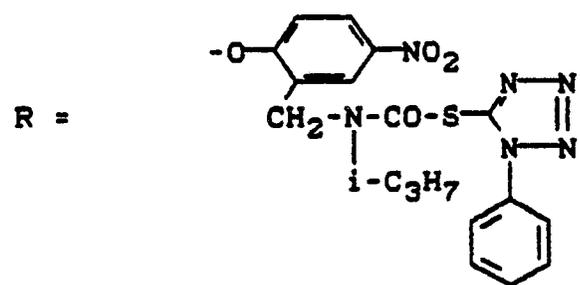
30



DIR 3

35

40



DIR 4

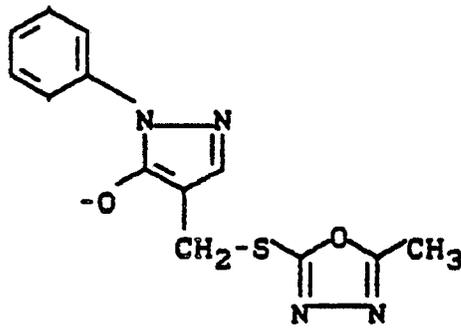
45

50

55

5

R =

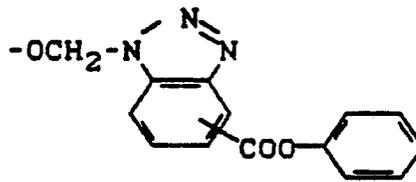


DIR 5

10

15

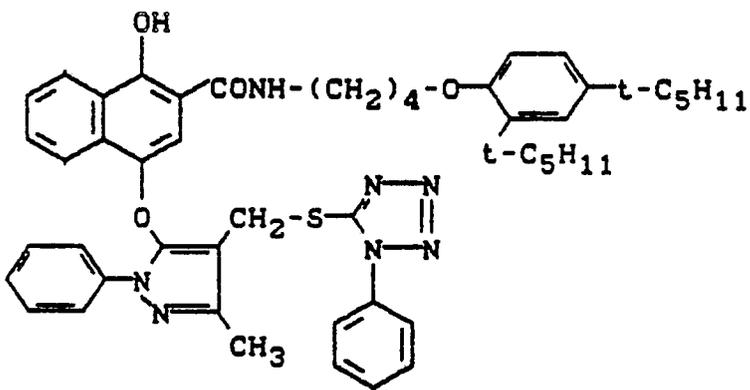
R =



DIR 6

20

25

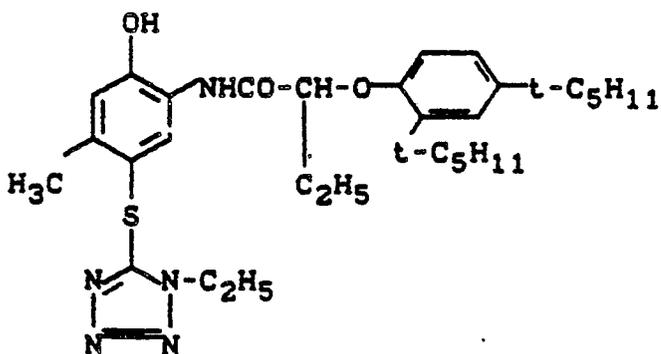


DIR 7

30

35

40



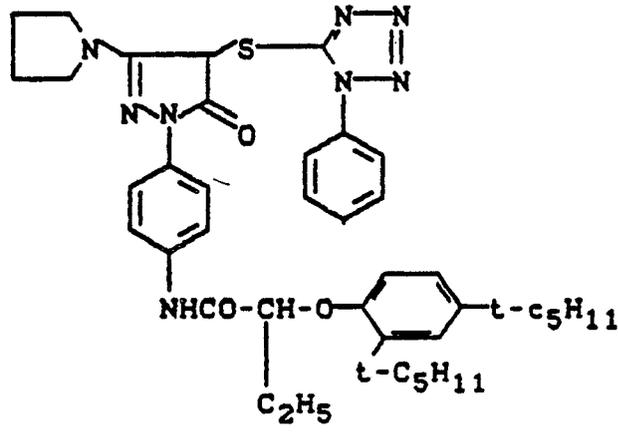
DIR 8

45

50

55

5

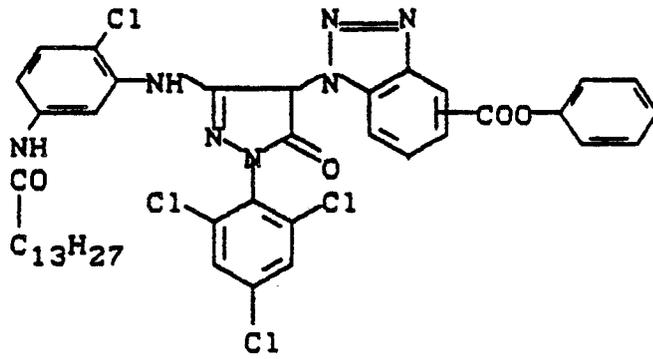


DIR 9

10

15

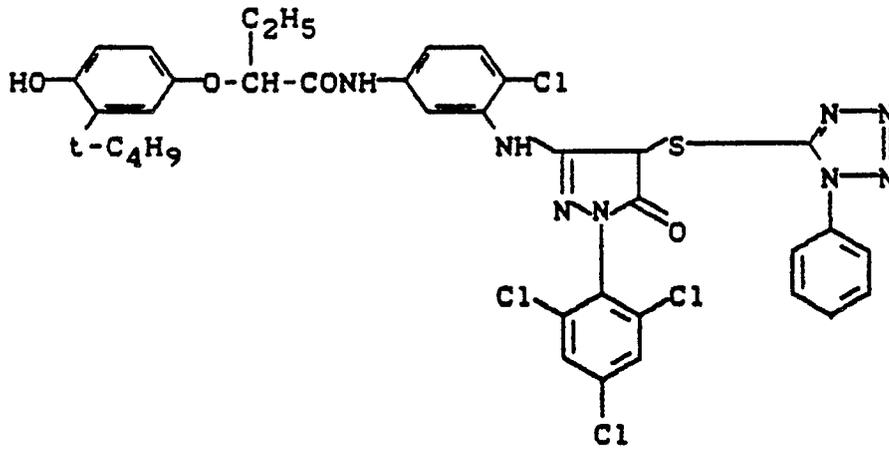
20



DIR 10

25

30



DIR 11

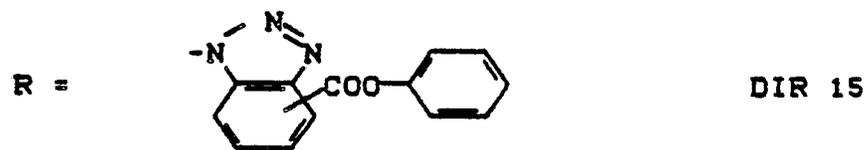
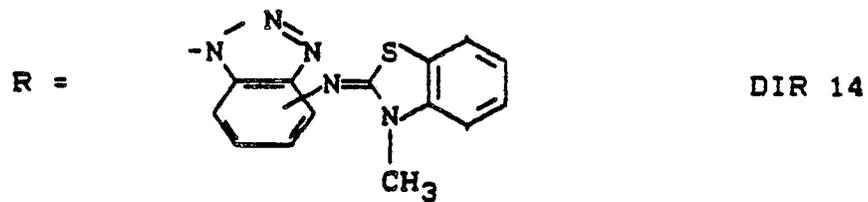
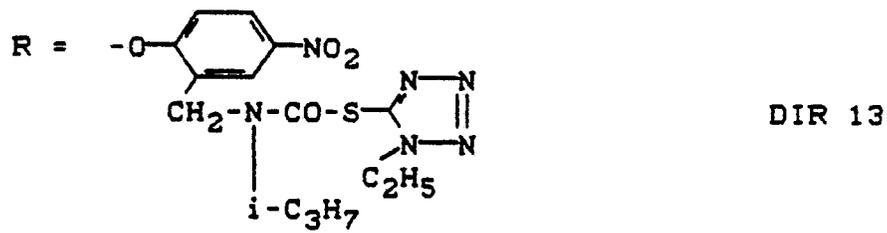
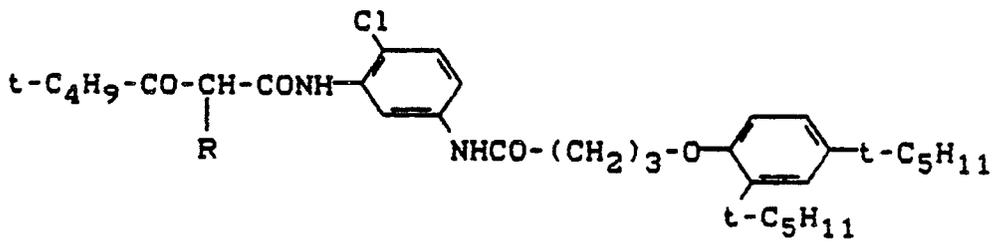
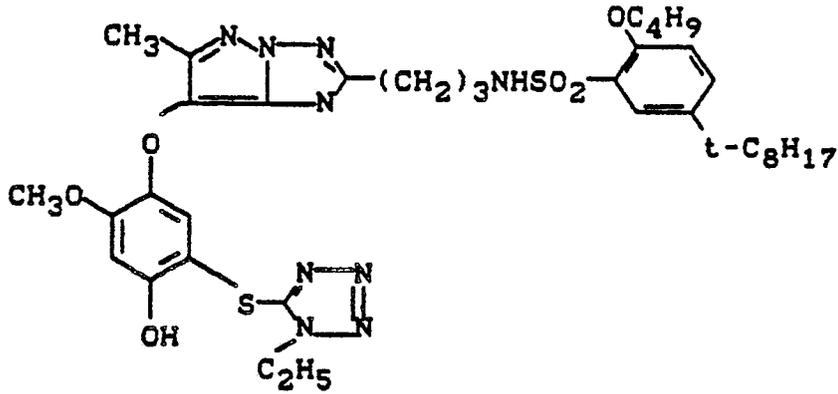
35

40

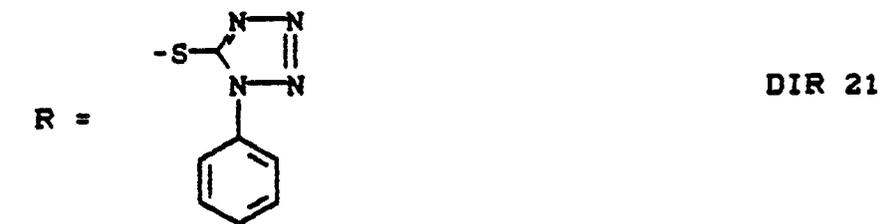
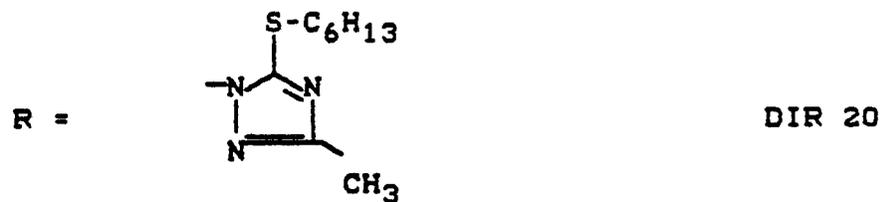
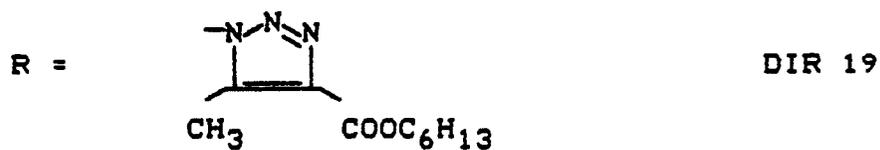
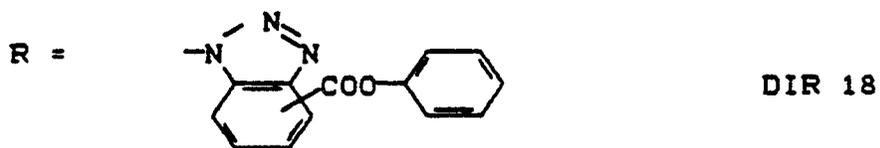
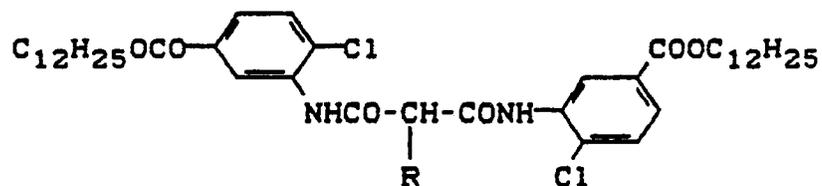
45

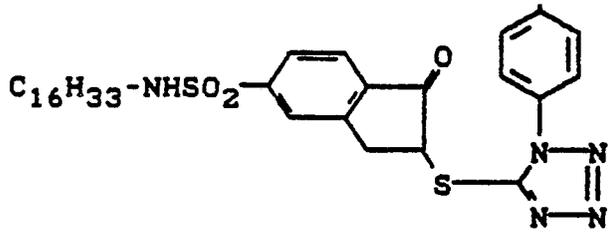
50

55

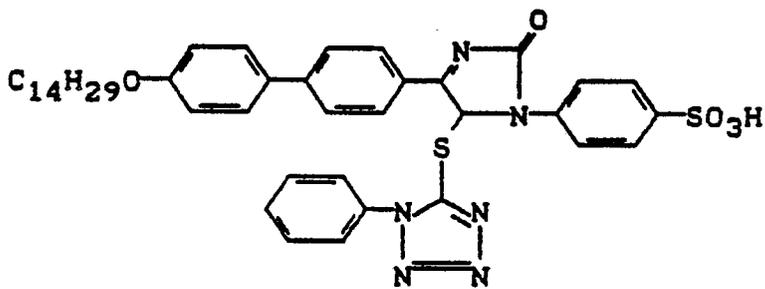


5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

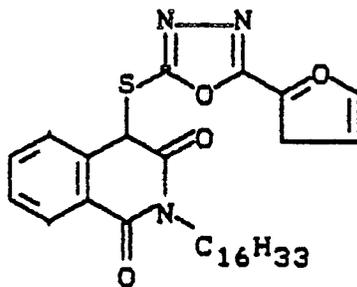




DIR 22



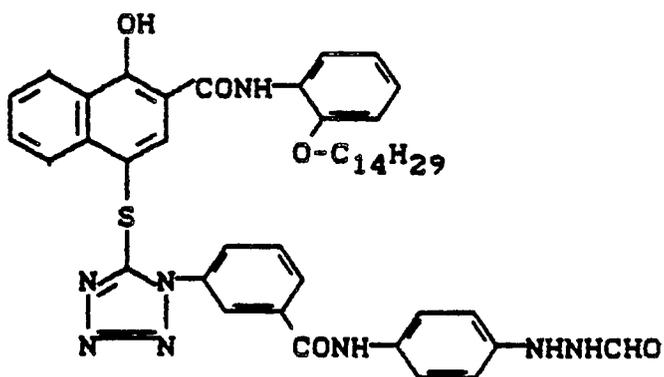
DIR 23



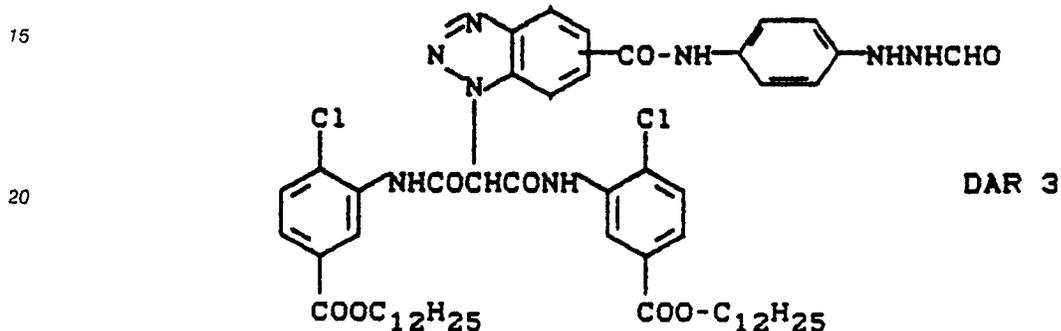
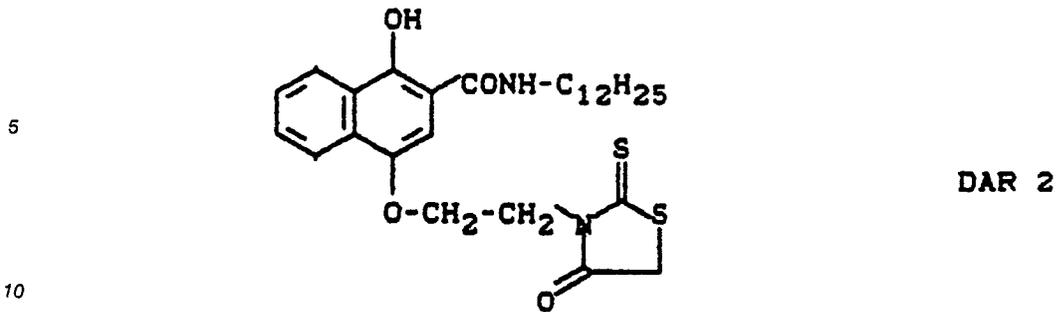
DIR 24

20

Beispiele für DAR-Kuppler



DAR 1



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 Farentwickleroxi- dationsprodukten Kupplungsprodukte erhalten werden, die diffusionsfähig sind oder zumindest eine schwache bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen (US-A-4 420 556).

Das Material kann weiterhin von Kupplern verschiedene Verbindungen enthalten, die beispielsweise einen Entwicklungsinhibitor, einen Entwicklungsbeschleuniger, einen Bleichbeschleuniger, einen Entwickler, ein Silberhalogenidlösungsmittel, ein Schleiermittel oder ein Antischleiermittel in Freiheit setzen können, beispielsweise sogenannte DIR-Hydrochinone und andere Verbindungen, wie sie beispielsweise in US-A-4 636 546, 4 345 024, 4 684 604 und in DE-A-3 145 640, 2 515 213, 2 447 079 und in EP-A-198 438 beschrieben sind. Diese Verbindungen erfüllen die gleiche Funktion wie die DIR-, DAR- oder FAR-Kuppler, außer daß sie keine Kupplungsprodukte bilden.

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

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

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

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

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

Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Gießlösung eingebracht werden. Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A-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.

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

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

Beispiele für geeignete Ölbildner sind Dibutylphthalat, Dicyclohexylphthalat, Di-2-ethylhexylphthalat, Decylphthalat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat, Tricyclohexylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Tridecylphosphat, Tributoxyethylphosphat, Trichlorpropylphosphat, Di-2-ethylhexylphenylphosphat, 2-Ethylhexylbenzoat, Dodecylbenzoat, 2-Ethylhexyl-p-hydroxybenzoat, Diethyldodecanamid, N-Tetradecylpyrrolidon, Isostearylalkohol, 2,4-Di-tert.-amylphenol, Dioctylacetat, Glycerintributyrat, Isostearyllactat, Trioctylcitrat, N,N-Dibutyl-2-butoxy-5-tert.-octylanilin, Paraffin, Dodecylbenzol und Diisopropyl-naphthalin.

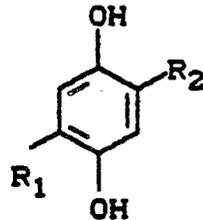
Jede der unterschiedlich sensibilisierten, lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Dabei sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger häufig näher angeordnet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

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

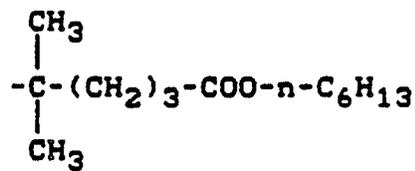
Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxidationsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher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

Geeignete Mittel, die auch Scavenger oder EOP-Fänger genannt werden, werden in Research Disclosure 17.643/1978, Kapitel VII, 17,842/1979, Seite 94-97 und 18.716/1979, Seite 650 sowie in EP-A-60 070, 98 072, 124 877, 125 522 und in US-A-462 226 beschrieben.

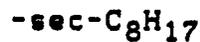
Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind:



R₁, R₂ = -t-C₈H₁₇
 -sec-C₁₂H₂₅
 -t-C₆H₁₃



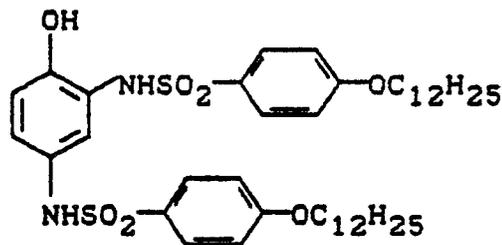
5



10



15



20

Liegen mehrere Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung vor, so können sich diese hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, insbesondere was Art und Menge der Silberhalogenidkörnchen betrifft unterscheiden. Im allgemeinen wird die Teilschicht mit höherer Empfindlichkeit von Träger 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 Sensibilisierung getrennt sein. So können z.B. alle hochempfindlichen und alle niedrigempfindlichen Schichten jeweils zu einem Schichtpaket zusammengefaßt sein (DE-A 1 958 709, DE-A 2 530 645, DE-A 2 622 922).

25

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

30

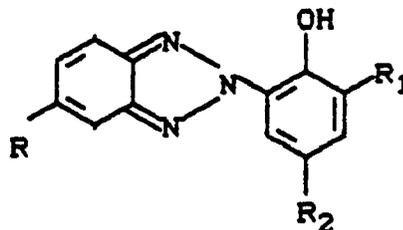
UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen einerseits die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch UV-reiches Tageslicht schützen und andererseits als Filterfarbstoffe das UV-Licht im Tageslicht bei der Belichtung absorbieren und so die Farbwiedergabe eines Films verbessern. Üblicherweise werden für 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).

35

40

Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind

45



50

$R, R_1 = \text{H}; R_2 = \text{t-C}_4\text{H}_9$

$R = \text{H}; R_1, R_2 = \text{t-C}_4\text{H}_9$

55

$R = \text{H}; R_1, R_2 = \text{t-C}_5\text{H}_{11}\text{-tert.}$

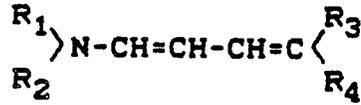
$R = \text{H}; R_1 = \text{sec-C}_4\text{H}_9; R_2 = \text{t-C}_4\text{H}_9$

$R = \text{Cl}; R_1 = \text{t-C}_4\text{H}_9; R_2 = \text{sec-C}_4\text{H}_9$

$R = \text{Cl}; R_1, R_2 = \text{t-C}_4\text{H}_9$

R = Cl; R₁ = t-C₄H₉-tert.; R₂ = -CH₂-CH₂-COOC₈H₁₇
 R = H; R = iso-C₁₂H₂₅; R₂ = CH₃
 R, R₁, R₂ = t-C₄H₉

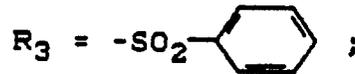
5



10

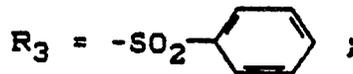
R₁, R₂ = n-C₆H₁₃; R₃, R₄ = CN
 R₁, R₂ = C₂H₅;

15



20

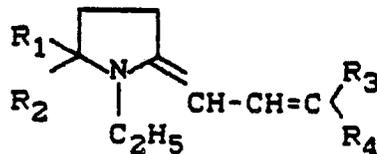
R₄ = COOC₈H₁₇
 R₁, R = C₂H₅;



25

R₄ = COOC₁₂H₂₅
 R₁, R₂ = CH₂=CH-CH₂; R₃, R₄ = CN

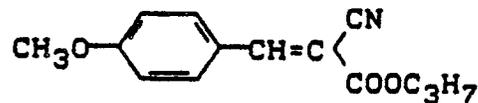
30



35

R₁, R₂ = H; R₃ = CN; R₄ = CO-NHC₁₂H₂₅
 R₁, R₂ = CH₃; R₃ = CN; R₄ = CO-NHC₁₂H₂₅

40



45

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

50

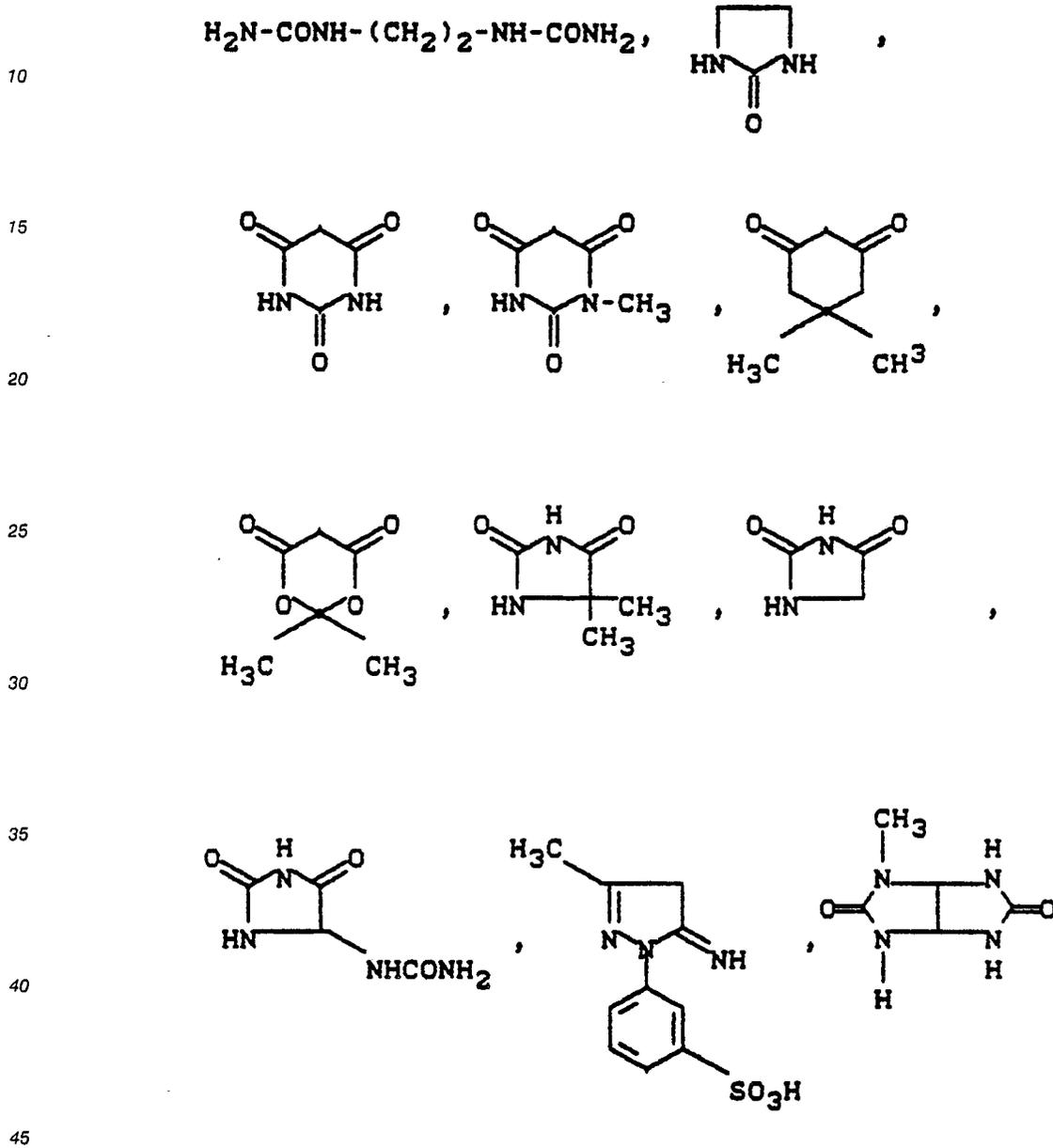
Für sichtbares Licht geeignete Filterfarbstoffe umfassen Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Styrylfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe und Azo farbstoffe. Von diesen Farbstoffen werden Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe und Merocyaninfarbstoffe besonders vorteilhaft verwendet.

Geeignete Weißtöner sind z.B. in Research Disclosure Dezember 1978, Seite 22 ff. Referat 17 643, Kapitel V, in US-A-2 632 701, 3 269 840 und in GB-A-852 075 und 1 319 763 beschrieben.

55

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 Abstandhalter liegt insbesondere im Bereich von 0,2 bis 10 μm . Die Abstandhalter sind wasserunlöslich und können alkalilöslich oder alkaliunlöslich sein, wobei die alkaliunlöslichen im allgemeinen im alkalischen Entwicklungsbad aus dem fotografischen Material entfernt werden. Beispiele für geeignete Polymere sind Polymethylmethacrylat, Copolymere aus Acrylsäure und
 5 Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat.
 Geeignete Formalinfänger sind z.B.

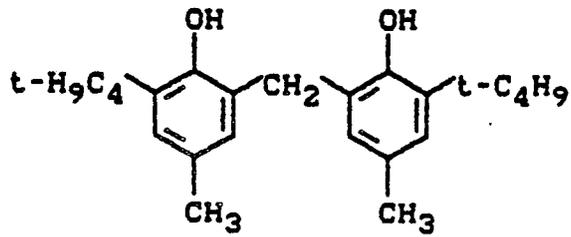


Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers (Research Disclosure 17 643/1978, Kapitel VII) können den folgenden chemischen Stoffklassen angehören: Hydrochinone, 6-Hydroxychromane, 5-Hydroxycumarane, Spirochromane, Spiroindane, p-Alkoxyphenole, sterische gehinderte Phenole, Gallussäurederivate, Methylendioxybenzole, Aminophenole, sterisch gehinderte Amine, Derivate mit veresterten oder verätherten phenolischen Hydroxylgruppen, Metallkomplexe.

Verbindungen, die sowohl eine sterisch gehinderte Amin-Partialstruktur als auch eine sterisch gehinderte Phenol-Partialstruktur in einem Molekül aufweisen (US-A-4 268 593), sind besonders wirksam zur
 55 Verhinderung der Beeinträchtigung (Verschlechterung bzw. Abbau) von gelben Farbbildern als Folge der Entwicklung von Wärme, Feuchtigkeit und Licht. Um die Beeinträchtigung (Verschlechterung bzw. den Abbau) von purpurroten Farbbildern, insbesondere ihre Beeinträchtigung (Verschlechterung bzw. Abbau) als Folge der Einwirkung von Licht, zu verhindern, sind Spiroindane (JP-A-159 644/81) und Chromane, die

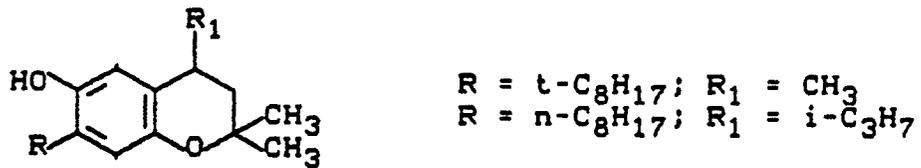
durch Hydrochinondiether oder -monoether substituiert sind (JP-A- 89 835/80) besonders wirksam.
 Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind:

5



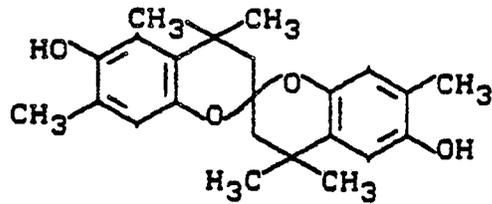
10

15

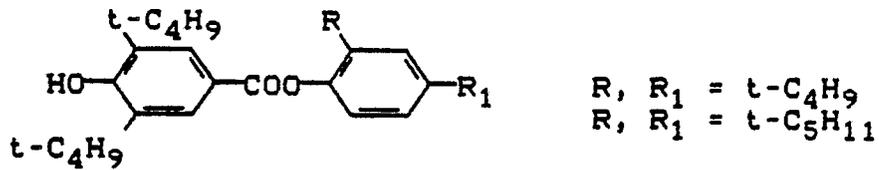


20

25

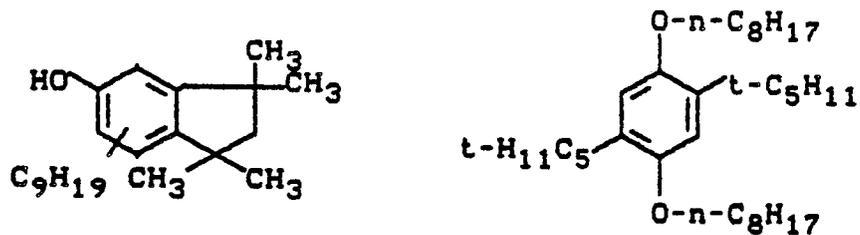


30



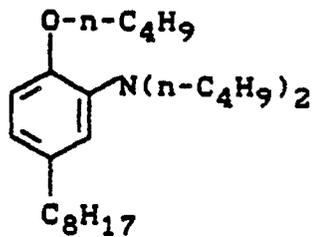
35

40

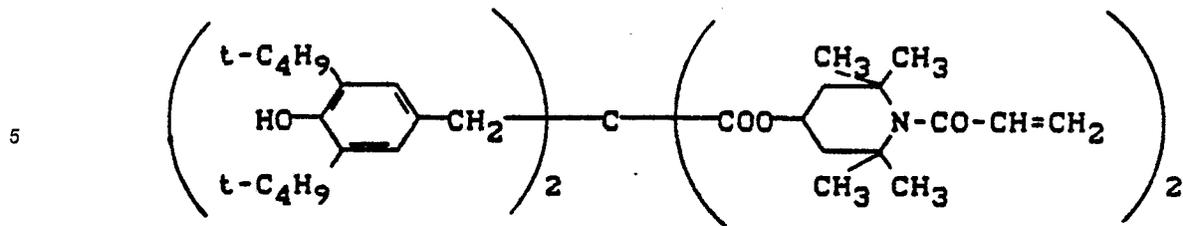


45

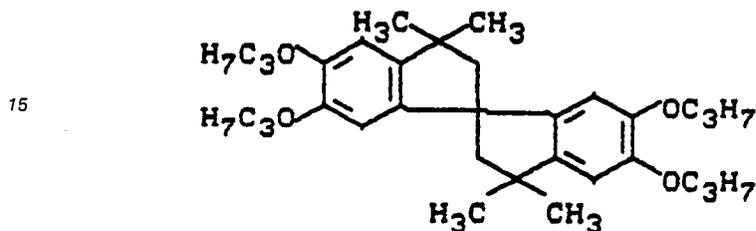
50



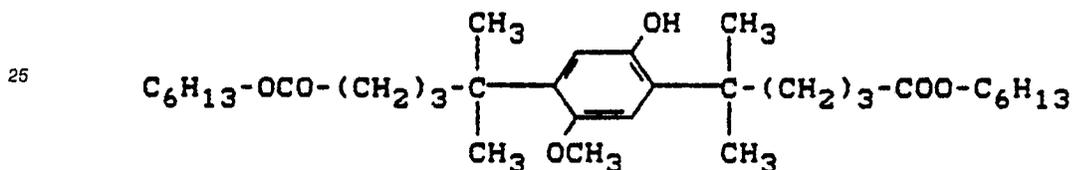
55



10



20



30 sowie die als EOP-Fänger aufgeführten Verbindungen.

Die Schichten des fotografischen Materials können mit den üblichen Härtungsmitteln gehärtet werden. Geeignete Härtungsmittel sind z.B. Formaldehyd, Glutaraldehyd und ähnliche Aldehydverbindungen, Diacetyl, Cyclopentadion und ähnliche Ketonverbindungen, Bis-(2-chlorethylharnstoff), 2-Hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die reaktives Halogen enthalten (US-A 3 288 775, US-A-2 732 303, GB-A-974 723 und GB-A 1 167 207) Divinylsulfonverbindungen, 5-Acetyl-1,3-diacryloylhexahydro-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die eine reaktive Olefinbindung enthalten (US-A 3 635 718, US-A-3 232 763 und GB-A 994 869); N-Hydroxymethylphthalimid und andere N-Methyololverbindungen (US-A 2 732 316 und US-A 2 586 168); Isocyanate (US-A 3 103 437); Aziridinverbindungen (US-A 3 017 280 und US-A 2 983 611); Säurederivate (US-A 2 725 294 und US-A 2 725 295); Verbindungen vom Carbodiimidtyp (US-A 3 100 704); Carbamoylpyridiniumsalze (DE-A 2 225 230 und DE-A 2 439 551); Carbamoyloxypyridiniumverbindungen (DE-A-2 408 814); Verbindungen mit einer Phosphor-Halogen-Bindung (JP-A- 113 929/83); N-Carbonyloximid-Verbindungen (JP-A- 43353/81); N-Sulfonyloximido-Verbindungen (US-A- 4 111 926), Dihydrochinolinverbindungen (US-A- 4 013 468), 2-Sulfonyloxypyridiniumsalze (JP-A-110 762/81), Formamidiniumsalze (EP-A 0 162 308), Verbindungen mit zwei oder mehr N-Acyloximino-Gruppen (US-A 4 052 373), Epoxyverbindungen (US-A 3 091 537), Verbindungen vom Isoxazoltyp (US-A 3 321 313 und US-A-3 543 292); Halogencarboxylaldehyde, wie Mucocochlorsäure; Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Di-chlordioxan; und anorganische Härter, wie Chromalaun und Zirkonsulfat.

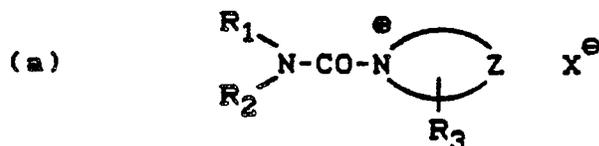
Die Härtung kann in bekannter Weise dadurch bewirkt werden, daß das Härtungsmittel der Gießlösung für die zu härtende Schicht zugesetzt wird, oder dadurch, daß die zu härtende Schicht mit einer Schicht überschichtet wird, die ein diffusionsfähiges Härtungsmittel enthält.

Unter den aufgeführten Klassen gibt es langsam wirkende und schnell wirkende Härtungsmittel sowie sogenannte Soforthärter, die besonders vorteilhaft sind. Unter Soforthärtern werden verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beugß, 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 Carbamoyl-

pyridiniumsalze, 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.

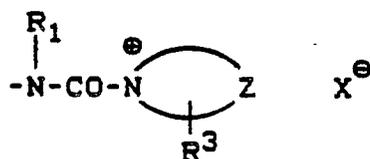
Geeignete Beispiele für Soforthärter sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formeln



worin

R₁ Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

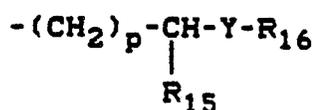
15 R₂ die gleiche Bedeutung wie R₁ hat oder Alkylen, Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel



25 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



35

oder ein Bruchenglied 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,

40 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,

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

m eine Zahl 1 bis 3

n eine Zahl 0 bis 3

p eine Zahl 2 bis 3 und

Y O oder NR₁₇ bedeuten oder

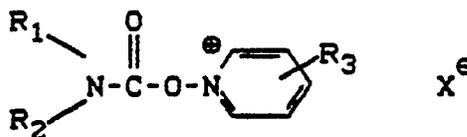
50 R₁₃ und R₁₄ gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome darstellen, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

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

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

(b)

5



worin

10 R_1 , R_2 , R_3 und X^\ominus die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen.

Es gibt diffusionsfähige Härtungsmittel, die auf alle Schichten innerhalb eines Schichtverbandes in gleicher Weise härtend wirken. Es gibt aber auch schichtbegrenzt wirkende, nicht diffundierende, niedermolekulare und hochmolekulare Härter. Mit ihnen kann man einzelnen Schichten, z.B. die Schutzschicht besonders stark vernetzen. Dies ist wichtig, wenn man die Silberhalogenid-Schicht wegen der Silberdeck-

15 krafterhöhung wenig härtet und mit der Schutzschicht die mechanischen Eigenschaften verbessern muß (EP-A 0 114 699).

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

20 Farbentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethin- bzw. Indophenolfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farbentwicklerverbindungen sind aromatische, mindestens eine primäre Aminogruppen enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-methansulfonamidoethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin, 1-(N-

25 Ethyl-N-hydroxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-Ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3106 (1951) und G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seite 545 ff. beschrieben.

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

30 Üblicherweise wird das Material unmittelbar nach der Farbentwicklung gebleicht und fixiert. Als Bleichmittel können z.B. Fe(III)-Salze und Fe(III)-Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobalt-komplexe verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Eisen-(III)-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B. von Ethylendiamintetraessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Diethyltriamin-

35 pentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignete als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate.

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

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

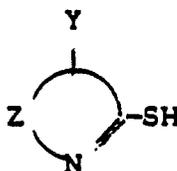
Die Wässerung kann aber durch ein Stabilisierbad vollständig ersetzt werden, das üblicherweise im Gegenstrom geführt wird. Dieses Stabilisierbad übernimmt bei Formaldehydzusatz auch die Funktion eines Schlußbades.

45 Da durch die erfindungsgemäßen Verbindungen die Körnigkeit im Bereich niedriger Farbdichten ansteigt, empfiehlt es sich, diese Verbindungen bei Materialien, die mehr als eine Schicht für einen Spektralbereich enthalten, den höchstempfindlichen Teilschichten zuzusetzen.

In der Regel erhöhen die erfindungsgemäßen Substanzen nicht nur die entwickelbare Dichte im Belichtungsbereich, sondern auch diejenige eines gegebenenfalls anwesenden Schleiers. Zweckmäßigerweise wird daher der Zusatz der erfindungsgemäßen Substanzen mit einem Zusatz von geeigneten

50 fotografischen Stabilisatoren kombiniert. Bewährt haben sich beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel

55



worin

Z die zur Vervollständigung eines Oxazol- oder Oxazinringes erforderlichen Atome, und

Y ein ankondensiertes aromatisches Ringsystem mit mindestens einem aromatischen Ring, das mit einer sauren Gruppe substituiert sein kann, oder einen Substituenten mit einer sauren Gruppe bedeuten.

5

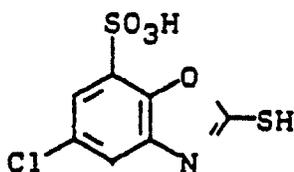
Beispiel 1 (Einzelschichten)

Auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat wurden folgende Schichten aufgetragen.

Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die äquivalenten Mengen an AgNO₃ angegeben.

4,0 g AgNO₃ einer spektral grünsensibilisierten Ag(Cl, Br, J)-Emulsion mit 4,5 Mol-% I[⊖], 2,0 Mol-% Cl[⊖], mittlere Korngröße 0,65 μm, kristallografisch begrenzt durch 100-Flächen, stabilisiert mit 30 mg 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden und 80 mg des Stabilisators der Formel

15

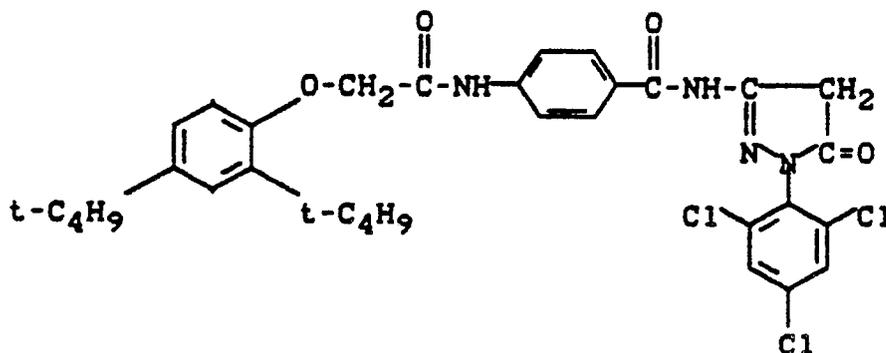


20

die 2,8 g Gelatine enthält, wurden mit 0,03 mMol der erfindungsgemäßen kornaktiven latenten Schleiermittel oder der Vergleichsverbindung gemäß Tabelle 1 versetzt.

25

0,8 g des Farbkupplers der Formel

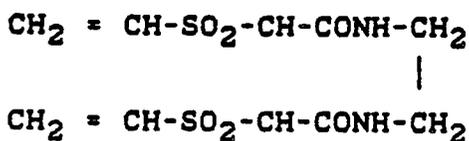


35

in 0,8 g Trikresylphosphat wurden zugefügt.

Die Schichten wurden mit einer Gelatine-Schutzschicht (0,5 μm Trockenschichtdicke) überzogen und mit 0,3 g/m² des Härtungsmittels

45



gehärtet.

Nach bildmäßiger Belichtung mit weißem Licht mit einer Belichtungszeit von 1/100 sek hinter einem grauen Sensitometerkeil wurden die Proben nach einem Color-Negativ-Verfahren, das in "The British Journal of Photography", 1974, Seiten 597 und 598 beschrieben ist, verarbeitet.

Die fotografischen Empfindlichkeiten sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

55

Vergleichsverbindung:

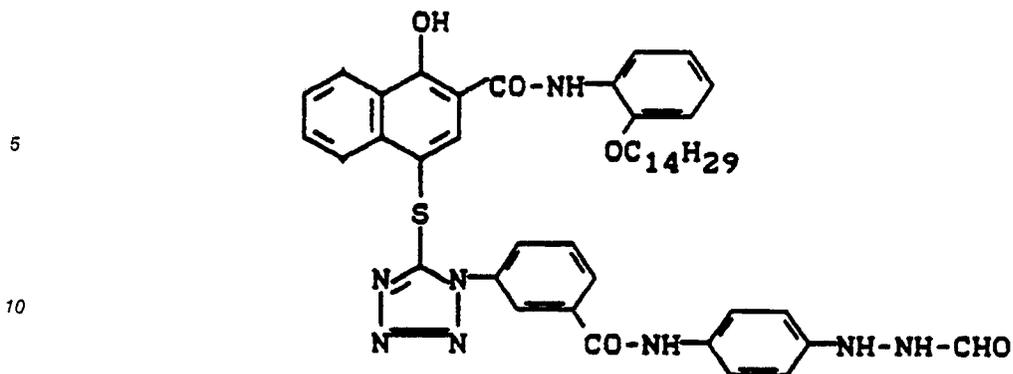


Tabelle 1

20

25

30

35

	Zusatz			fotogr. Empfindlichkeit
	Verbindung	Molgewicht	mMole auf 1 Mol AgNO ₃	
Vergleich	ohne	-	-	23,2 DIN
Vergleich	Vergleichsverbindung	829,1	0,03	23,6 DIN
Erfindung	15	355,5	0,03	26,8 DIN
Erfindung	22	288,3	0,03	26,7 DIN
Erfindung	23	376,4	0,03	26,5 DIN
Erfindung	24	347,4	0,03	26,8 DIN
Erfindung	25	346,8	0,03	26,4 DIN
Erfindung	26	316	0,03	25,2 DIN

Beispiel 2

40 Wie nachfolgend beschrieben wurden durch Zusatz der Vergleichssubstanz und der erfindungsgemäßen Substanzen zu den hochempfindlichen Teilschichten 9, 11 und 13 die Schichtaufbauten A bis G sowie der Vergleichsaufbau H ohne die entsprechenden Zusätze hergestellt, indem die Schichten 1 bis 14 nacheinander auf einem transparenten Schichtträger gegossen wurden.

45 Schichtträger, Mengenangaben und Stabilisierung der Emulsionen wie bei Beispiel 1.

1. Schicht (Antihalo-Schicht)	
0,2 g	schwarzes kolloidales Silber
1,2 g	Gelatine
0,1 g	UV-Absorber UV 1
0,2 g	UV-Absorber UV 2
0,02 g	Trikresylphosphat
0,03 g	Dibutylphthalat

50

55

2. Schicht (Mikrat-Zwischenschicht)

0,4 g	AgNO ₃ einer Mikrat-Ag(Br,J)-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,05 µm, 2 Mol-% Iodid
1,2 g	Gelatine
0,08 g	farbiger Kuppler RM 1
0,15 g	Dibutylphthalat

3. Schicht (niedrig-rotempfindliche Schicht)

2,0 g	AgNO ₃ einer spektral rotsensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion mit 3,5 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,42 µm
2,0 g	Gelatine
0,58 g	farbloser Kuppler C1
0,02 g	DIR-Kuppler DIR 1
0,02 g	DIR-Kuppler DIR 2
0,05 g	farbiger Kuppler RM 1
0,40 g	Trikresylphosphat
0,15 g	Dibutylphthalat

4. Schicht (Trennschicht)

0,8 g	Gelatine
0,05 g	2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon
0,05 g	Trikresylphosphat
0,05 g	Dibutylphthalat

5. Schicht (niedrig-grünempfindliche Schicht)

1,8 g	AgNO ₃ einer spektral grünsensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion, 4,35 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,36 µm
1,6 g	Gelatine
0,45 g	farbloser Kuppler M 2
0,05 g	DIR-Kuppler DIR-2
0,12 g	farbiger Kuppler YM 1
0,52 g	Trikresylphosphat

6. Schicht (Gelbfilterschicht)

0,02 g	gelbes kolloidales Silber, passiviert durch
6 mg	1-Phenyl-5-mercaptotetrazol/g AgNO ₃
0,8 g	Gelatine
0,15 g	2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon

7. Schicht (niedrig-blauempfindliche Schicht)

5

0,65 g	einer spektral blausensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion, 4,35 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,43 μm
1,95 g	Gelatine
0,85 g	farbloser Kuppler Y1
0,15 g	DIR-Kuppler DIR 3
0,90 g	Trikresylphosphat

10

8. Schicht (Trennschicht)

15

wie 4. Schicht

20

9. Schicht
(hoch-rotempfindliche Schicht)

25

2,2 g	AgNO ₃ der spektral rotsensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion, 6,3 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,82 μm , versehen mit den erfindungsgemäßen Zusätzen oder den Vergleichszusätzen gemäß Tabelle 2,
1,2 g	Gelatine
0,20 g	farbloser Kuppler C 2
0,01 g	DIR-Kuppler DIR-2
0,02 g	farbiger Kuppler RM 1
0,15 g	Trikresylphosphat
0,10 g	Dibutylphthalat

30

35

40

45 10. Schicht (Trennschicht)

wie 4. Schicht

50

55

11. Schicht (hoch-grünempfindliche Schicht)

5 2,0 g AgNO₃ einer spektral grünsensibilisierten
 Ag(Br,J)-Emulsion, 7,5 Mol-% Iodid, mitt-
 lerer Korndurchmesser 0,82 µm, versehen
10 mit den erfindungsgemäßen Zusätzen oder
 den Vergleichszusätzen gemäß Tabelle 2,

 1,2 g Gelatine
 0,16 g farbloser Kuppler M1
15 0,01 g DIR-Kuppler DIR 2
 0,03 g farbiger Kuppler YM 1
 0,15 g Trikresylphosphat

12. Schicht (Gelbfilterschicht)

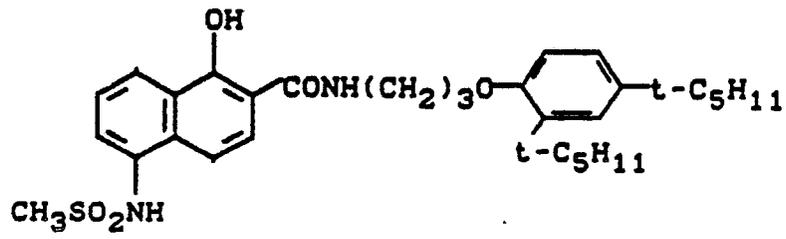
25 wie 6. Schicht

13. Schicht (hoch-blauempfindliche Schicht)

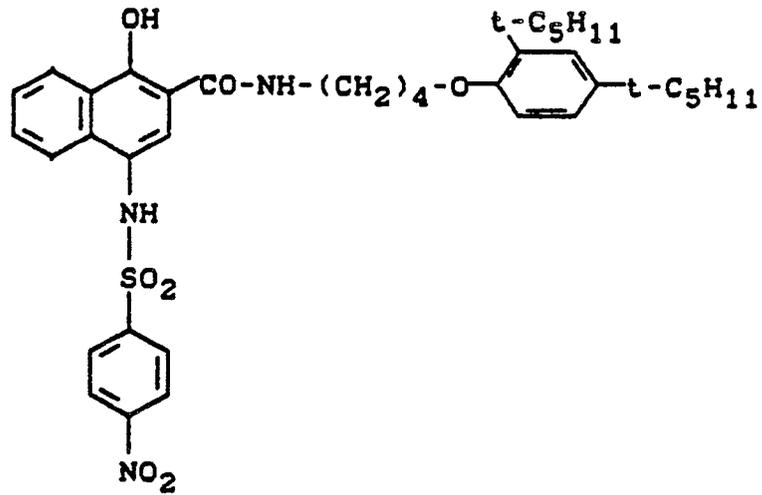
30 0,85 g AgNO₃ einer spektral blausensibilisierten
 Ag(Br,J)-Emulsion, 10,2 Mol-% Iodid,
 mittlerer Korndurchmesser 1,25 µm,
35 versehen mit den erfindungsgemäßen Zu-
 sätzen oder den Vergleichszusätzen gemäß
 Tabelle 2,

40 1,2 g Gelatine
 0,15 g farbloser Kuppler Y 2
 0,01 g DIR-Kuppler DIR-2
45 0,25 g Trikresylphosphat

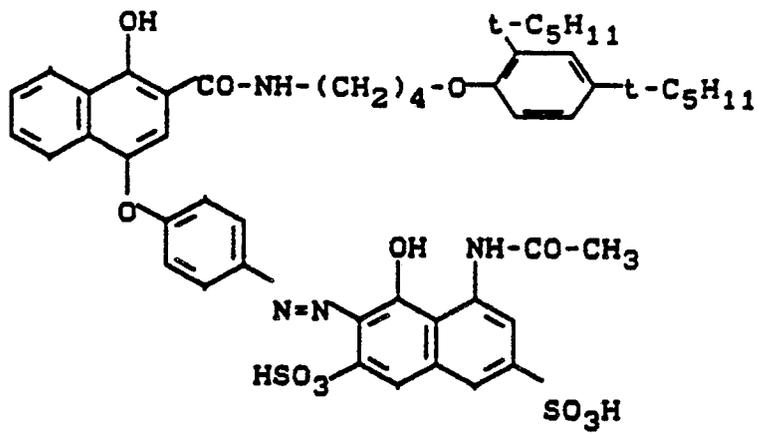
C 1



C 2

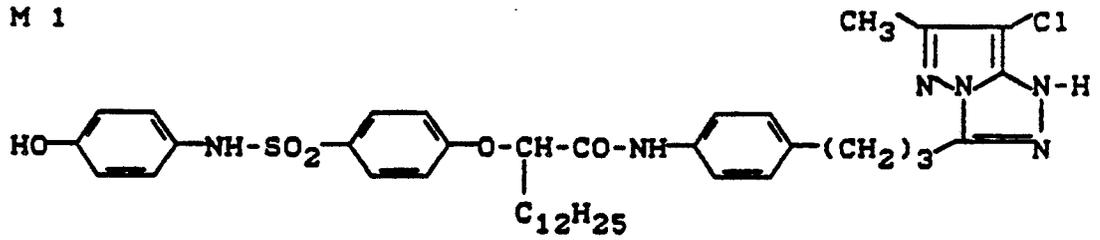


RM 1



M 1

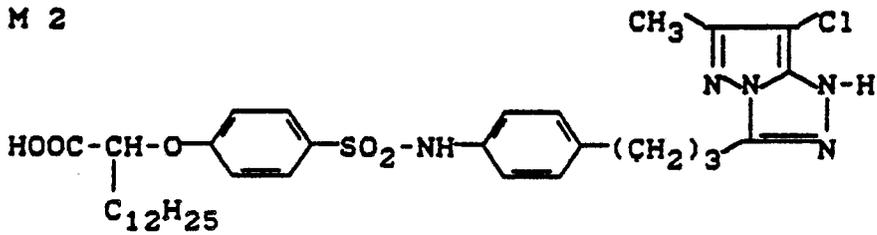
5



10

M 2

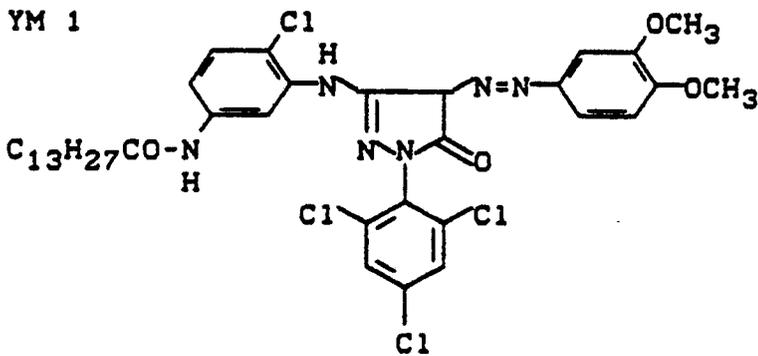
15



20

YM 1

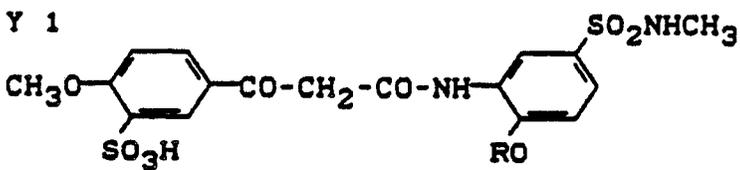
25



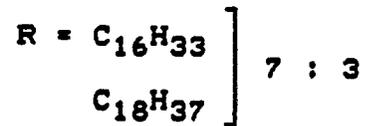
30

Y 1

40



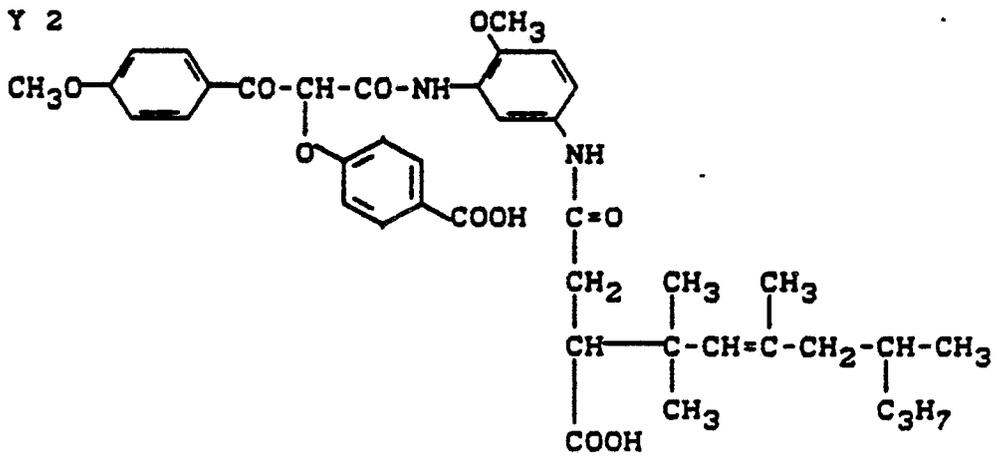
45



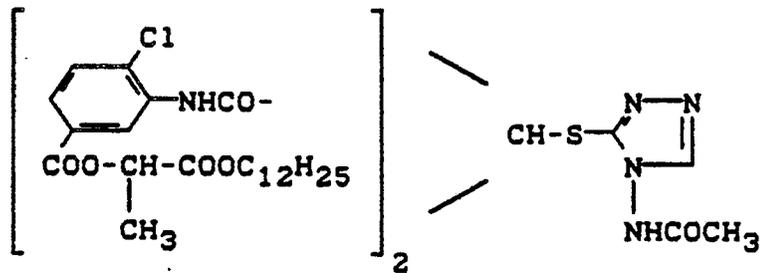
50

55

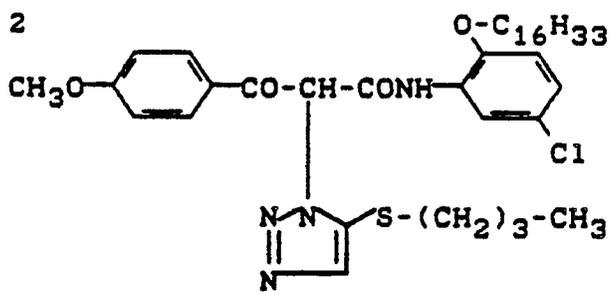
Y 2



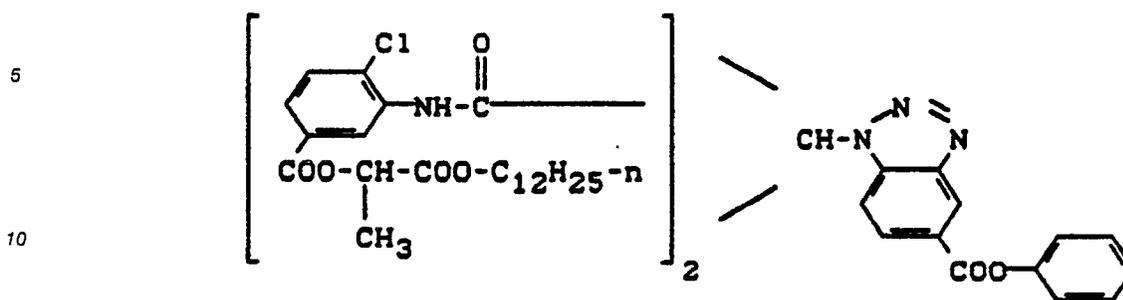
DIR 1



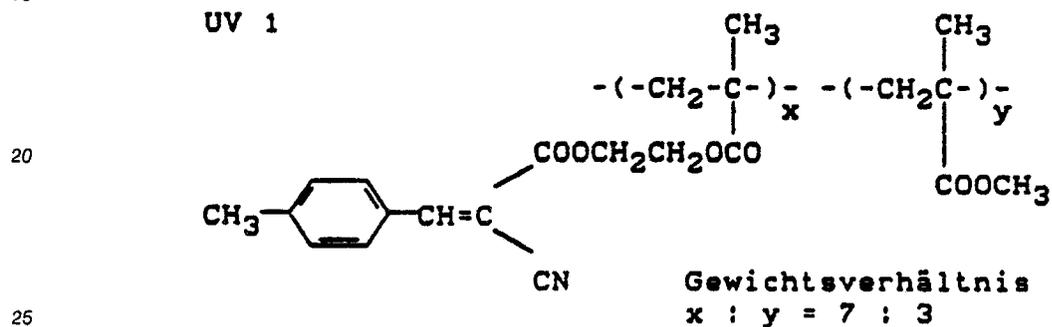
DIR 2



DIR 3



UV 1



UV 2

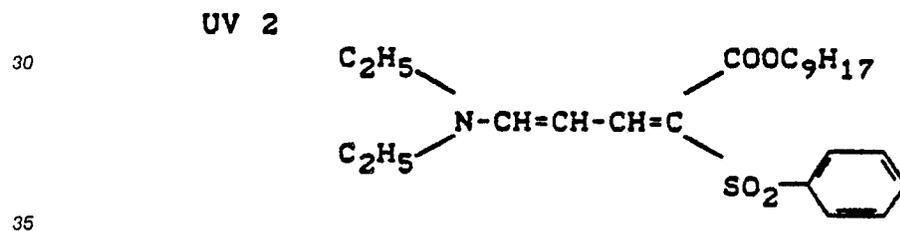


Tabelle 2

40

45

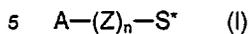
50

55

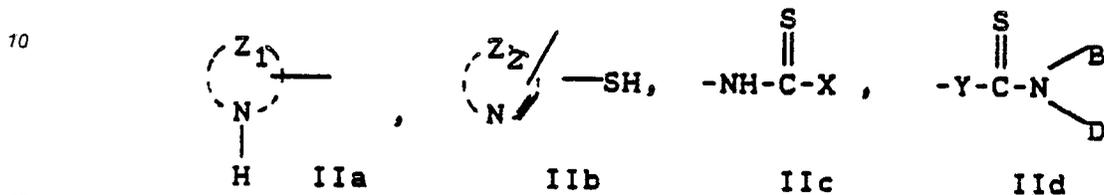
	Schicht-Aufbau	Zusatz				Empfindlichkeit		
		Art	mMol auf 1 Mol AgNO ₃ zur:			bg	pp	gb
			9.Schicht	11.Schicht	13.Schicht			
Vergleich	H	ohne	-	-	-	26,2	26,4	27,0
Vergleich	A	Vergleichssubstanz	0,03	0,04	0,05	26,4	26,7	27,2
Erfindung	B	15	0,03	0,04	0,05	27,8	28,0	29,2
Erfindung	C	22	0,02	0,02	0,03	28,0	28,5	29,1
Erfindung	D	23	0,03	0,04	0,04	28,2	28,5	29,0
Erfindung	E	24	0,02	0,02	0,03	28,3	28,7	29,2
Erfindung	F	25	0,03	0,03	0,03	28,1	28,6	29,4
Erfindung	G	26	0,02	0,03	0,05	27,8	28,9	28,8

Ansprüche

1. Farbphotografisches Silberhalogenidmaterial vom Negativtyp, bei dem wenigstens eine Silberhalogenidemulsionsschicht eine Verbindung der Formel



am Silberhalogenidkorn adsorbiert enthält,
wobei A eine kornaktive Haftgruppe der Formeln IIa bis II d:



worin

Z₁ die restlichen Glieder zur Vervollständigung eines vorzugsweise 5- oder 6-gliedrigen Ringes, der wenigstens ein weiteres Heteroatom wie ein Stickstoff- oder Schwefelatom enthält und gegebenenfalls benzo- oder naphthokondensiert ist,

20

Z₂ die restlichen Glieder zur Vervollständigung eines vorzugsweise 5- oder 6-gliedrigen Ringes, der gegebenenfalls benzo- oder naphthokondensiert ist,

X -NH₂, -NHR,

25



30 -NH-NH₂, -NH-NHR, -SR,

Y -S-, -NH-, -NR-,

B, D Wasserstoff, R oder gemeinsam die restlichen Glieder eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes,

R einen aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest,

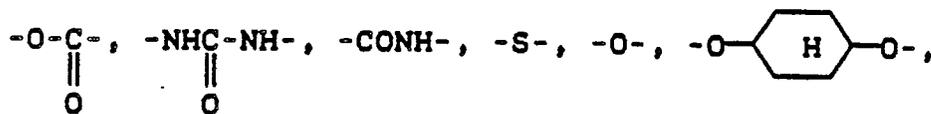
Z ein zweiwertiges Zwischenglied,

35

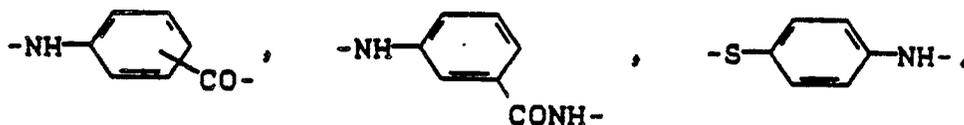
S* eine latente Schleiermittelgruppe, die bei der Farbentwicklung zum aktiven Schleiermittel (S) wird, und n 0 oder 1 bedeuten.

2. Farbphotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Z Alkylen, Arylen, -COCH₂-, -COCH₂-S-, -COCH₂O-,

40



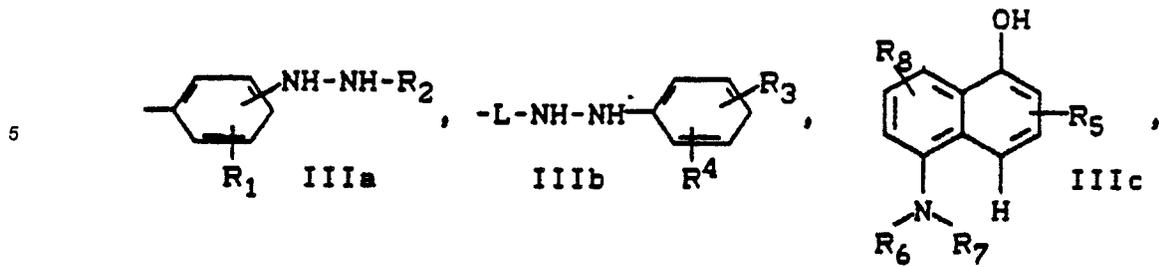
45



50

S* einen Rest der Formeln

55

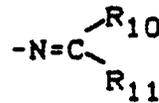


10

wobei

in Formel IIIc einer der Reste R_5 , R_6 , R_7 oder R_8 die Verknüpfungsstelle für den Rest A-(Z)_n-ist, R_1 Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy,15 R_2 eine Acylgruppe, beispielsweise -CHO-, -COR₉, -COOR₉, -CONH₂, -CONHR₉, -SO₂R₉, -PO(R₉)₂, -PO-(OR₉)₂, R_3 Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, R_4 Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Acylamino, Nitro oder Sulfonyl, R_5 Wasserstoff, -CONHR₉, -NHCOR₉, -SO₂NHR₉, -NHCOOR₉, -NHCO₂R₉, -NHCONHR₉,20 R_6 Wasserstoff oder Alkyl, R_7 Wasserstoff oder Acyl wie -COR₉, -COOR₉, -CONHR₉, SO₂NHR₉ oder R_6 und R_7 zusammen die restlichen Glieder eines heterocyclischen Ringes oder zusammen mit dem Stickstoffatom eine Azomethingruppe

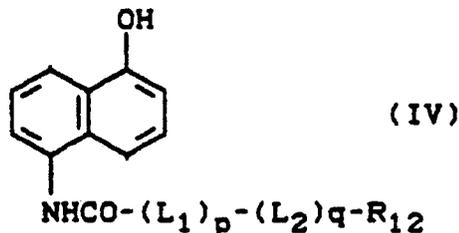
25

30 R_8 Wasserstoff, Alkoxy oder Acylamino, R_8 und R_6 zusammen die restlichen Glieder eines heterocyclischen Ringes, der mit dem Naphtholring kondensiert ist, R_9 eine gegebenenfalls substituierte aliphatische oder olefinische, cycloaliphatische oder cycloolefinische, aromatische oder heterocyclische Gruppe,35 R_{10} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, R_{11} Alkyl, Aryl oder Hetaryl und

L eine zweiwertige Gruppe, die eine mit der Hydrazingruppe verknüpft -CO-Gruppe enthält, bedeuten.

40 3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung I der Formel (IV) entspricht

45



50

worin

 L_1 C₁-C₆-Alkylen, L_2 ein Schwefelatom,55 R_{12} einen heterocyclischen Rest,

p 0 oder 1 und

q 0 oder 1 bedeuten.

4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die

Verbindung I der Silberhalogenidemulsion nach der spektralen Sensibilisierung in einer Menge von 0,005 bis 1 mMol/Mol AgNO_3 zugegeben wird.

5 5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Schichten gleicher spektraler Sensibilisierung aber unterschiedlicher Empfindlichkeit enthält, wobei sich die Verbindung der Formel (I) in der höchstempfindlichen Schicht befindet.

6. Farbfotografisches Material nach Anspruch 1, das wenigstens eine rotempfindliche, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltende Schicht, wenigstens eine grünempfindliche, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltende Schicht und wenigstens eine blauempfindliche, einen Gelbkuppler enthaltende Schicht hat.

10 7. Farbfotografisches Material nach Anspruch 6, das wenigstens zwei rotempfindliche, wenigstens zwei grünempfindliche und wenigstens zwei blauempfindliche Schichten enthält, wobei alle höchstempfindlichen Schichten eine Verbindung der Formel (I) enthalten.

15

20

25

30

35

40

45

50

55