

9



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 362 604
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: **89117176.1**

51

Int. Cl.⁵: **G03C 7/392**

22

Anmeldetag: **16.09.89**

30

Priorität: **01.10.88 DE 3833387**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.04.90 Patentblatt 90/15

54

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

71

Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

D-5090 Leverkusen 1(DE)

72

Erfinder: **Bergthaller, Peter, Dr.**
Leuchter Gemark 5a
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Kunitz, Friedrich-Wilhelm, Dr.**
Walter-Flex-Strasse 20
D-5090 Leverkusen(DE)
Erfinder: **Mäder, Helmut, Dr.**
Theodor-Storm-Weg 1
D-5068 Odenthal-Hahnenberg(DE)
Erfinder: **Rockser, Dieter**
Neukirchener Strasse 20
D-5653 Leichlingen 1(DE)

54

Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial.

57

Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem reflektierenden Träger und mindestens einer blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, deren Silberhalogenidemulsion zu wenigstens 80 Mol.-% aus Silberchlorid besteht und die einen Gelbkuppler und außerdem wenigstens eine Verbindung der Formel

X-L-OH

enthält, worin

X eine OH-Gruppe oder ein weiter substituiertes Stickstoffatom und

L ein Brückenglied mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bedeuten,

zeichnet sich durch steilere Gradation und verminderten Schleier aus.

EP 0 362 604 A2

Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem reflektierenden Träger und mindestens einer blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, deren Silberhalogenidemulsion zu wenigstens 80 Mol.-% aus Silberchlorid besteht, das sich durch eine steilere Gradation Gamma 1 und verminderten Schleier auszeichnet.

5 Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem reflektierenden Träger (Colorpapier), auf dem mit Hilfe des Negativs die Abzüge gemacht werden, enthält üblicherweise wenigstens eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht mit wenigstens einem Gelbkuppler, wenigstens eine grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht mit wenigstens einem Purpurkuppler und wenigstens eine rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht mit wenigstens einem Blaugrünkuppler. Als Emulsionen für Colorpapier
10 werden mehr und mehr solche mit sehr großem Silberchloridanteil eingesetzt, da diese sich, verglichen mit den herkömmlichen Emulsionen, die überwiegende Anteile an Silberbromid aufweisen, wesentlich schneller entwickeln lassen.

Der Prozeß für die herkömmlichen Materialien ist auf eine Entwicklungszeit von 195 Sekunden, der Entwicklungsprozeß (RA-4-Prozeß) für die hochchloridhaltigen Emulsionen auf 45 Sekunden eingestellt.

15 Nachteilig ist jedoch, daß die hochchloridhaltigen Emulsionen insbesondere im gelben Bereich eine Erhöhung des Schleiers und eine Verflachung der Lichtergradation (Gamma 1) bewirken.

Aufgabe der Erfindung war es daher, Maßnahmen zu finden, diese Nachteile zu beseitigen und so die Vorteile der Chloridemulsionen besser ausnutzen zu können.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe durch den Zusatz bestimmter organischer Säuren gelöst
20 werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist daher das eingangs genannte Material, das in der wenigstens einen blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht mit einem Silberchloridgehalt von wenigstens 80 Mol.-% neben einem Gelbkuppler wenigstens eine Verbindung der Formel

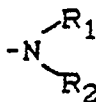
X-L-OH (I)

25 enthält, worin

X -OH

oder ein weiter substituiertes Stickstoffatom, vorzugsweise der Formel

30



35 L ein Brückenglied mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Vorzugsweise enthält die Verbindung I wenigstens eine Säuregruppe, beispielsweise eine Sulfonsäuregruppe, insbesondere aber eine Carbonsäuregruppe.

Die OH-Gruppen können Bestandteil von Carbonsäuregruppen sein.

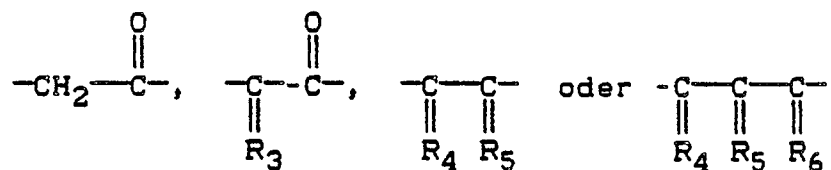
R₁ ist insbesondere ein gegebenenfalls substituierter C₁-C₄-Alkylrest oder zusammen mit R₂ und einem Kohlenstoffatom des Brückengliedes die restlichen Glieder eines heteroaromatischen Ringes mit 5 bis 10 C-
40 Atomen, der weiter substituiert sein kann, z.B. durch Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen.

R₂ ist insbesondere Wasserstoff, ein gegebenenfalls substituierter Alkylrest oder zusammen mit einem Kohlenstoffatom des Brückengliedes die restlichen Glieder eines heteroatomischen Ringes.

Vorzugsweise bedeutet R₁ den Rest -CH₂-COOH.

45 Geeignete Brückenglieder sind beispielsweise

50



worin

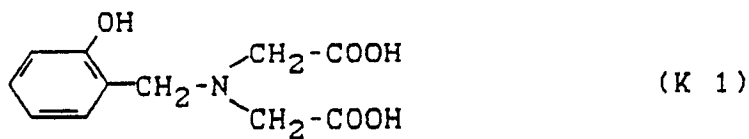
R₃ zusammen mit dem Stickstoffatom der doppelt gebundene Rest eines gegebenenfalls substituierten

heteroaromatischen 5- oder 6-Rings und

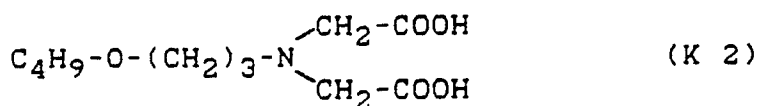
R_4, R_5, R_6 den doppelt gebundenen Rest eines aromatischen oder heteroaromatischen 6- bis 10-gliedrigen Ringsystems, das gegebenenfalls weiter substituiert ist.

Geeignete Verbindungen sind

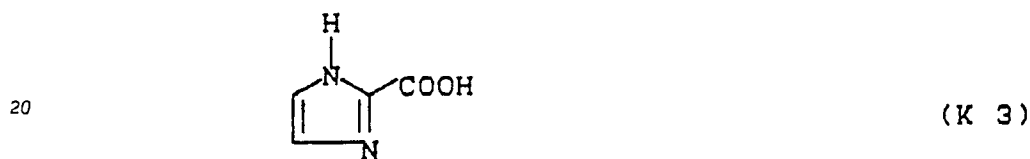
5



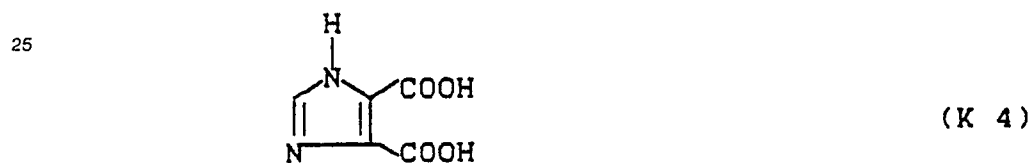
10



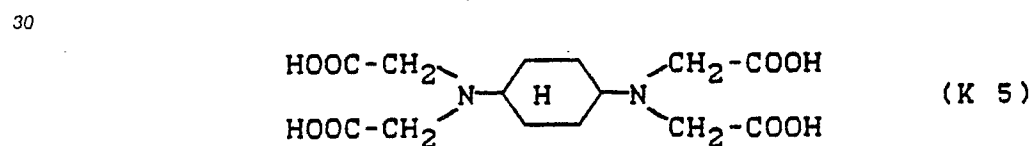
15



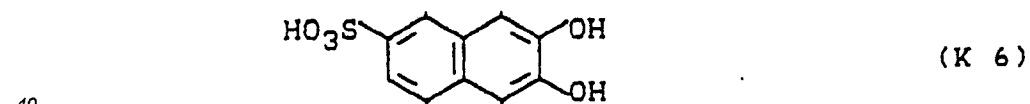
20



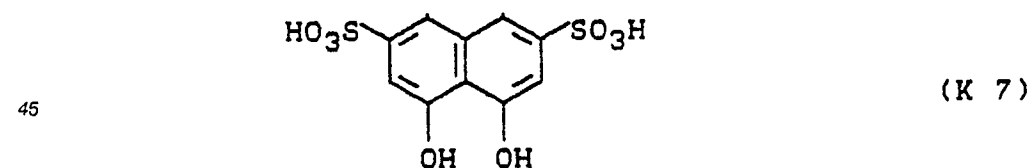
25



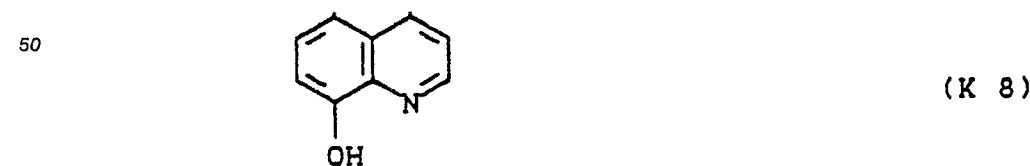
35



40



45



50

55

Die Verbindungen der Formel I werden in einer Menge von 10^{-5} bis 10^{-1} $\mu\text{Mol/Mol}$ Silberhalogenid der betreffenden Schicht, vorzugsweise von 10^{-3} bis 10^{-2} $\mu\text{Mol/Mol}$ Silberhalogenid eingesetzt.

Vorzugsweise enthalten alle lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten Silberhalogenide mit

mindestens 80 Mol.-% AgCl, vorzugsweise mindestens 95 Mol.-% AgCl.

Geeignete reflektierende Träger sind vorzugsweise mit einer Barytschicht oder α -Olefinpolymerschicht (z.B. Polyethylen) laminiertes Papier.

Die farbfotografischen Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsions schicht 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.

Die Emulsionen enthalten, wie beschrieben, mindestens 80 Mol.-%, vorzugsweise mindestens 95 Mol.-% AgCl und außerdem 0 bis 20 Mol.-% AgBr und 0 bis 5 Mol.-% AgI, vorzugsweise 0 bis 5 Mol.-% AgBr und 0 bis 1 Mol.-% AgI.

Es kann sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke 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 Silberhalogenids erfolgt bevorzugt in Gegenwart des Bindemittels, z.B. der Gelatine und kann im sauren, neutralen oder alkalischen pH-Bereich durchgeführt werden, wobei vorzugsweise Silberhalogenidkomplexbildner zusätzlich verwendet werden. Zu letzteren gehören z.B. Ammoniak, 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
 5 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.

10 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.

15 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
 20 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 Metallverbindungen von 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
 25 Cyanine Dyes and Related Compounds", 1964, bzw. Ullmans 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,
 30 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.

35 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 Heterocyklen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, gegebenenfalls substituierte Benztriazole oder
 40 Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyklen, 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.

45 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
 50 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
 55 oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) Verwendung: nicht-ionische Tenside, z.B. Alkylendioxyverbindungen, 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. -selencarbocyanine und 9-Ethyl-naphthothiaoxa- bzw. -benzimidazocarbocyanine, vorausgesetzt, daß die Farbstoffe mindestens eine Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff tragen.

2. als Grünsensibilisatoren

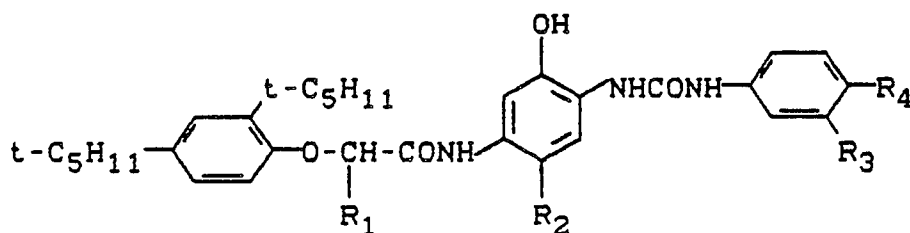
9-Ethylcarbocyanine mit Benzoxazol, Naphthoxazol oder einem Benzoxazol und einem Benzthiazol als basische Endgruppen sowie Benzimidazocarbocyanine, die ebenfalls weiter substituiert sein können und ebenfalls mindestens eine Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff enthalten müssen.

3. als Blausensibilisatoren

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

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 grünkuppler, den grünempfindlichen Schichten Purpurkuppler und den blauempfindlichen Schichten Gelbkuppler zugeordnet.

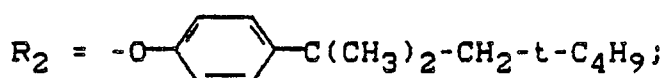
Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenoltyp; geeignete Beispiele hierfür sind



BG 1: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = -CN$; $R_4 = Cl$

BG 2: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = -SO_2CHF_2$

BG 3: $R_1 = -C_4H_9$;

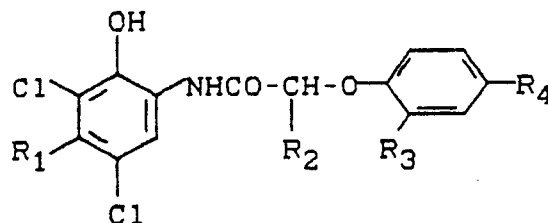


$R_3 = H$; $R_4 = -CN$

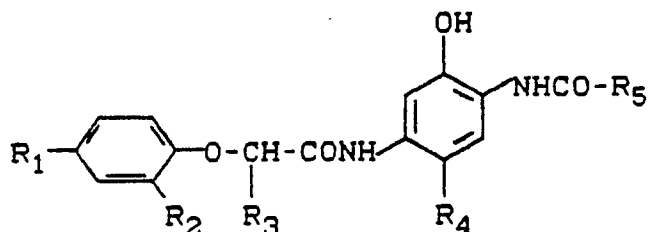
BG 4: $R_1 = CH_2H_5$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = -SO_2CH_3$

BG 5: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = -SO_2-C_4H_9$

BG 6: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = -CN$; $R_4 = -CN$
 BG 7: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = -SO_2-CH_2-CHF_2$
 BG 8: $R_1 = -C_2H_5$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = -SO_2CH_2-CHF-C_3H_7$
 BG 9: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = F$
 BG 10: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = -SO_2CH_3$
 BG 11: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = -CN$

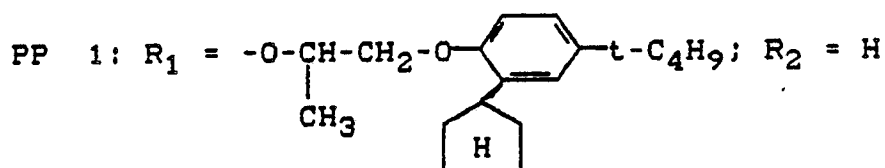
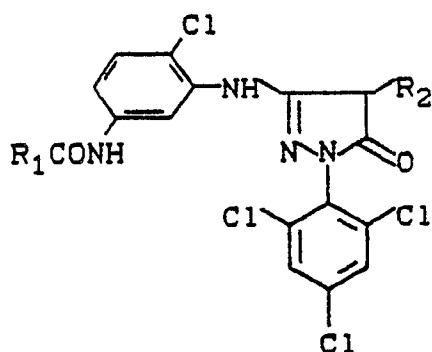


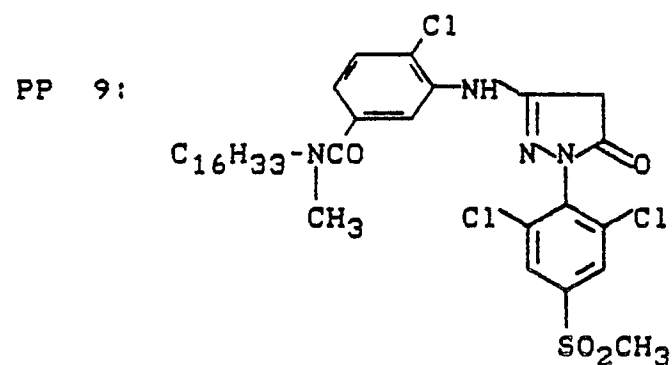
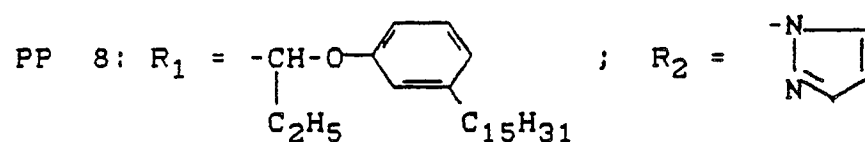
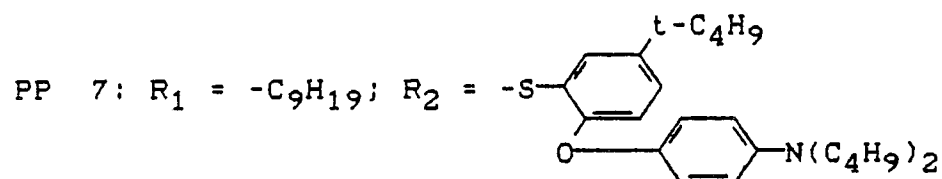
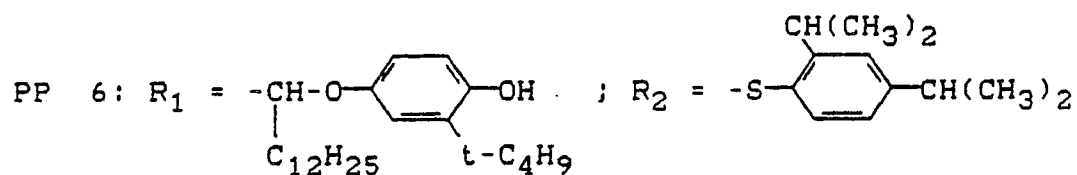
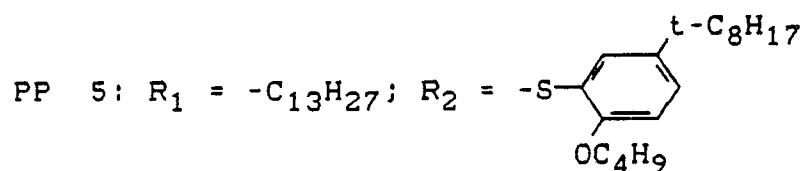
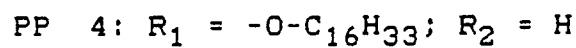
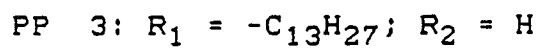
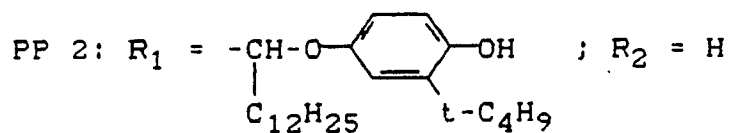
BG 12: $R_1 = -CH_3$; $R_2 = -C_2H_5$; $R_3, R_4 = -t-C_5H_{11}$
 BG 13: $R_1 = -CH_3$; $R_2 = H$; $R_3, R_4 = -t-C_5H_{11}$
 BG 14: $R_1 = -C_2H_5$; $R_2 = -C_2H_5$; $R_3, R_4 = -t-C_5H_{11}$
 BG 15: $R_1 = -C_2H_5$; $R_2 = -C_4H_9$; $R_3, R_4 = -t-C_5H_{11}$
 BG 16: $R_1 = -C_2H_5$; $R_2 = -C_4H_9$; $R_3, R_4 = -t-C_4H_9$



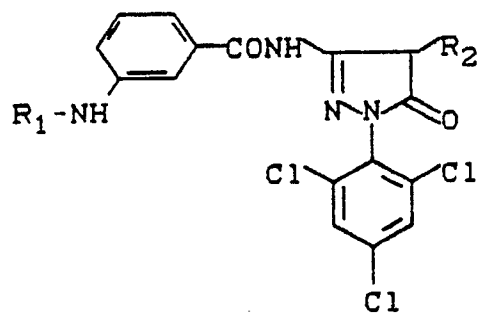
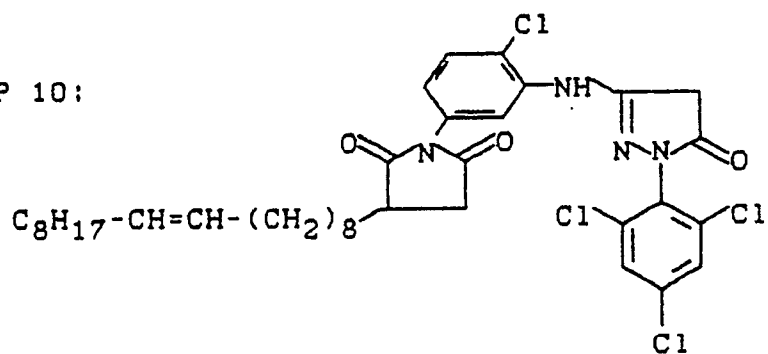
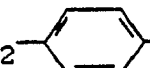
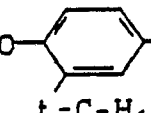
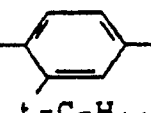
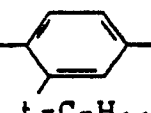
BG 17: $R_1, R_2 = -t-C_5H_{11}$; $R_3 = -C_4H_9$; $R_4 = H$; $R_5 = -C_3F_7$
 BG 18: $R_1 = -NH-SO_2-C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = -C_{12}H_{25}$; $R_4 = Cl$; $R_5 = Phenyl$
 BG 18: $R_1, R_2 = -t-C_5H_{11}$; $R_2 = Cl$; $R_3 = -CH(CH_3)_2$; $R_4 = Cl$; $R_5 = Pentafluorophenyl$
 BG 20: $R_1 = -t-C_5H_{11}$; $R_2 = Cl$; $R_3 = -C_6H_{13}$; $R_4 = Cl$; $R_5 = -2-Chlorophenyl$

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

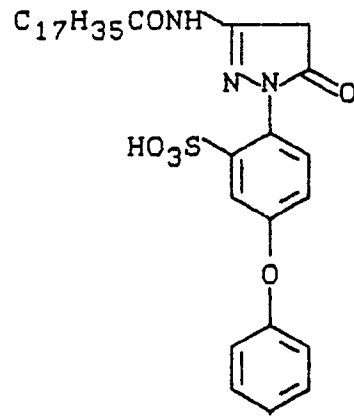




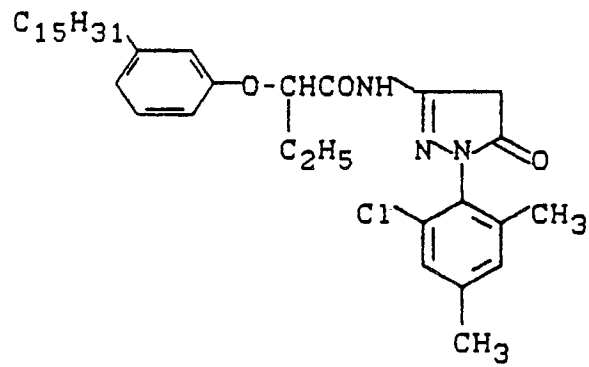
PP 10:

PP 11: $R_1 = -SO_2-$  $-OC_{12}H_{25}$; $R_2 = H$ PP 12: $R_1 = -CO-CH_2-O-$  $-t-C_5H_{11}$; $R_2 = H$ PP 13: $R_1 = -CO-CH(O-C_2H_5)-O-$  $-t-C_5H_{11}$; $R_2 = H$ PP 14: $R_1 = -CO-CH(O-C_2H_5)-O-$  $-t-C_5H_{11}$; $R_2 = -O-$  $-COOC_2H_5$

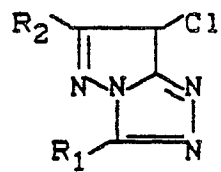
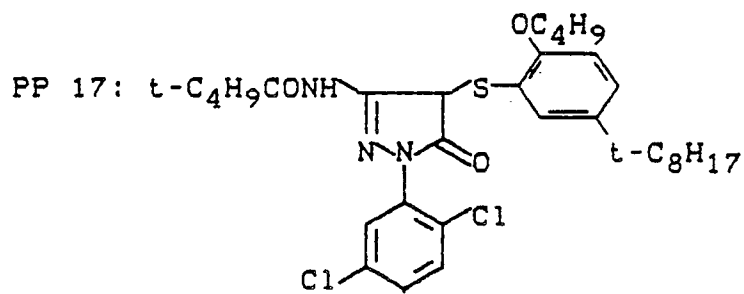
PP 15:

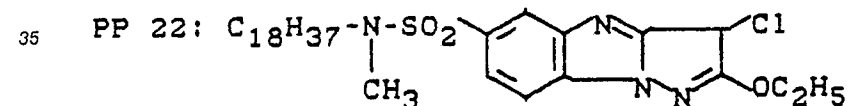
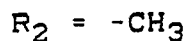
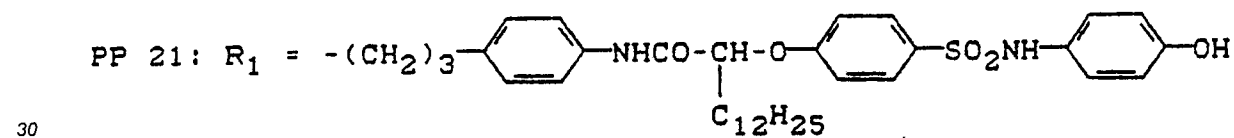
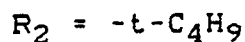
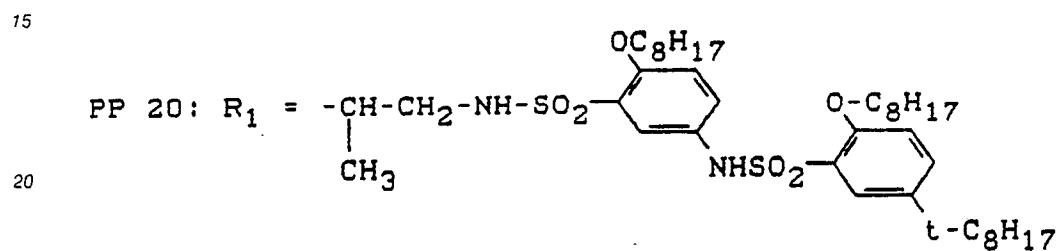
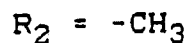
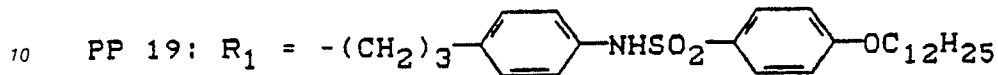
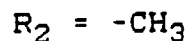
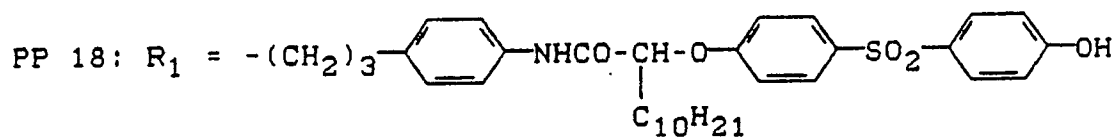


PP 16:

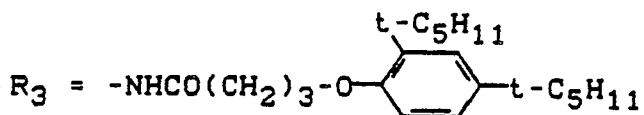
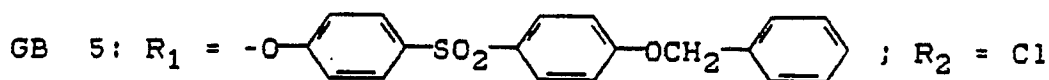
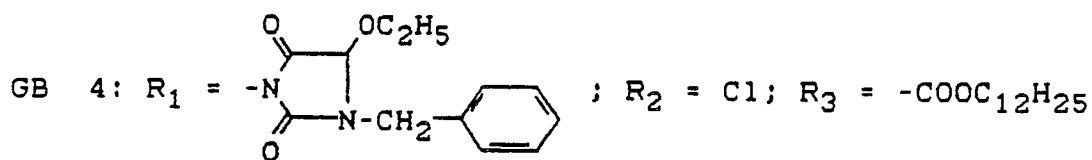
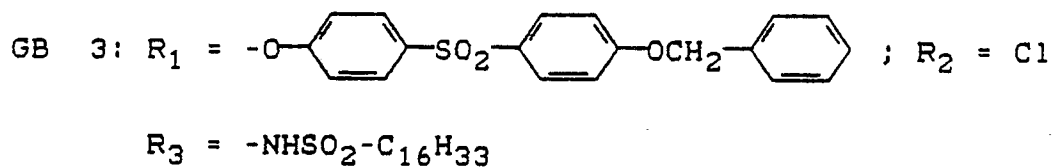
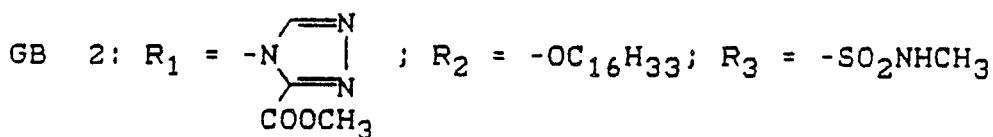
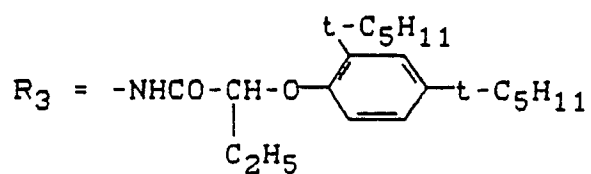
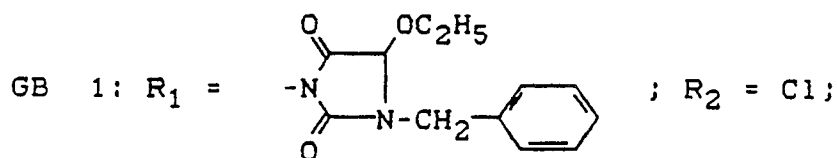
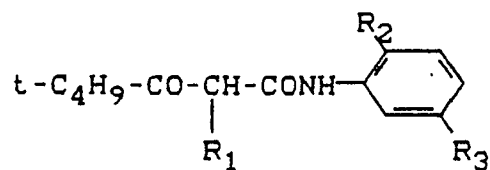


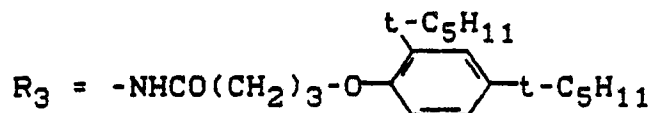
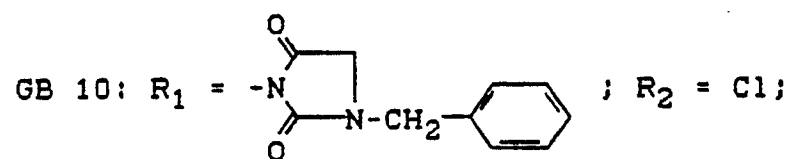
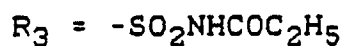
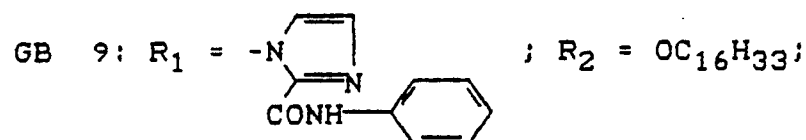
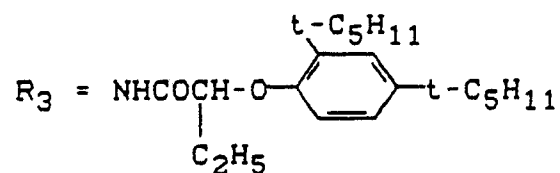
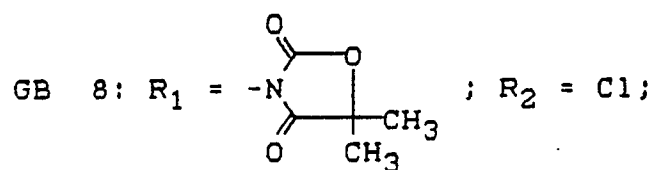
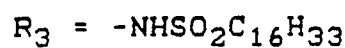
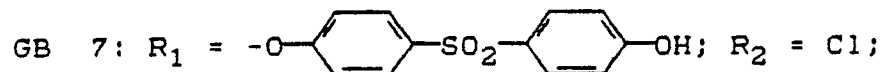
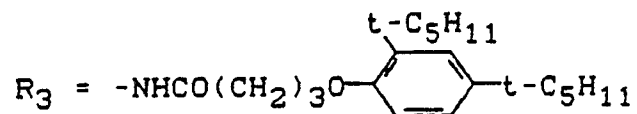
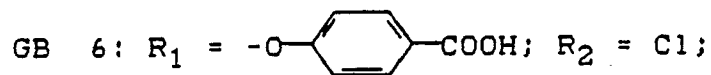
PP 17:

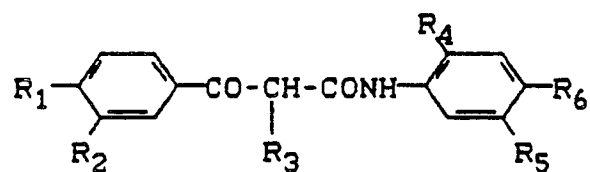
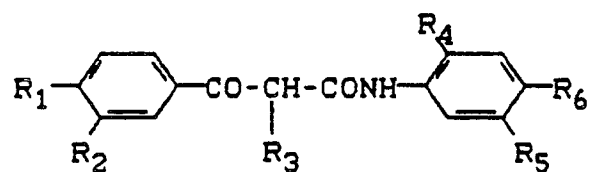
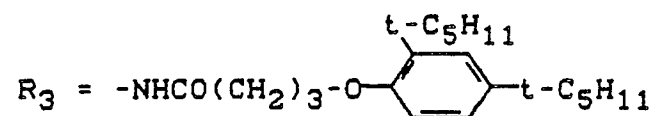
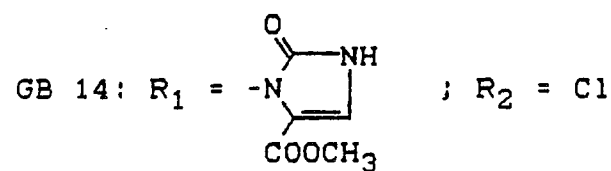
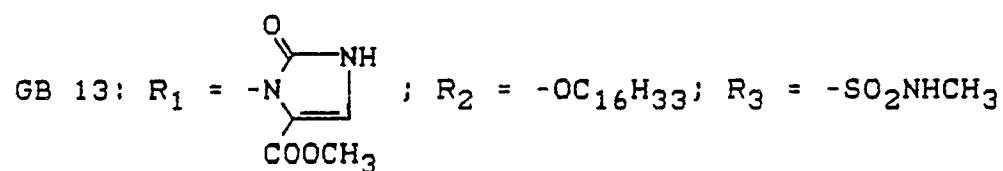
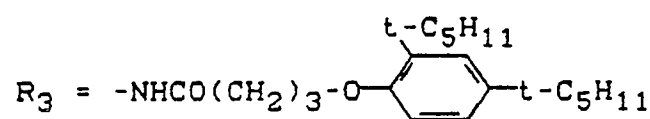
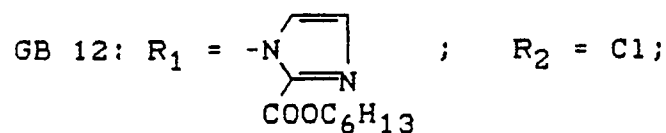
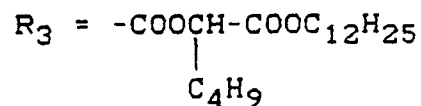
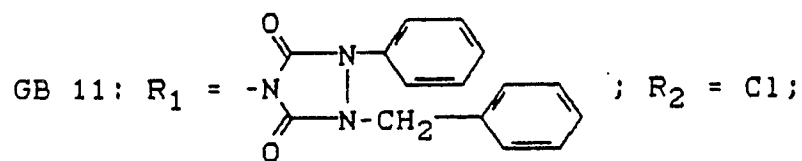




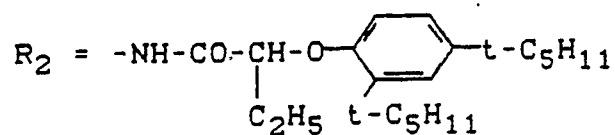
Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des α -Acylacetamids; geeignete Beispiele hierfür sind α -Benzoylacetanilidkuppler und α -Pivaloylacetanilidkuppler der Formeln



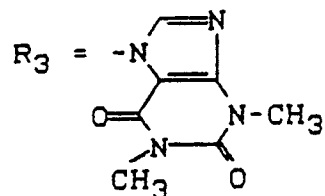




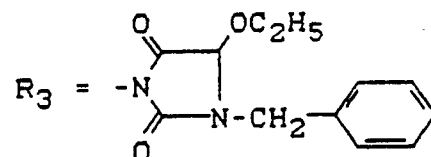
GB 15: $R_1, R_3, R_5, R_6 = H$; $R_4 = -OCH_3$;



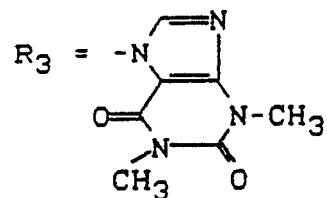
GB 16: $R_2, R_6 = H$; $R_1 = -OC_{16}H_{33}$; $R_4, R_5 = -OCH_3$;



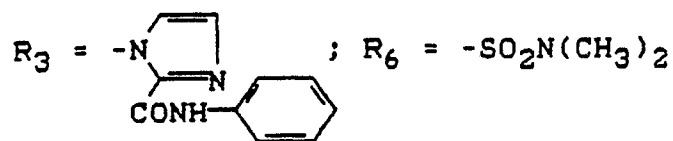
GB 17: $R_2, R_6 = H$; $R_1 = -OCH_3$; $R_4 = Cl$; $R_5 = -COOC_{12}H_{25}$;



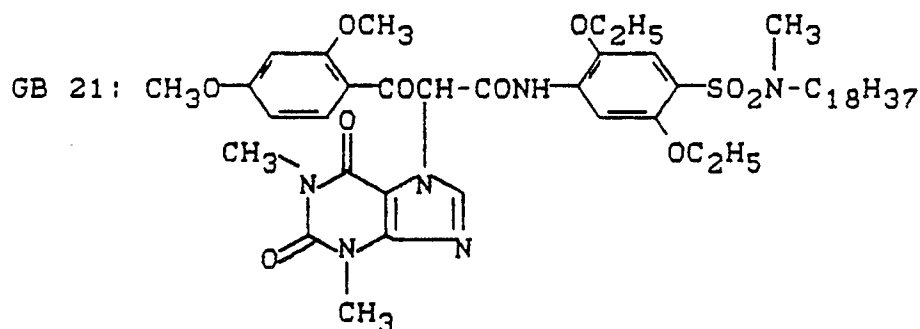
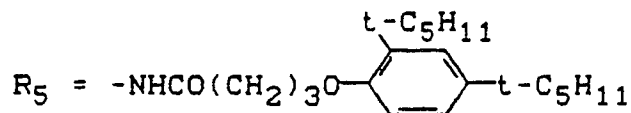
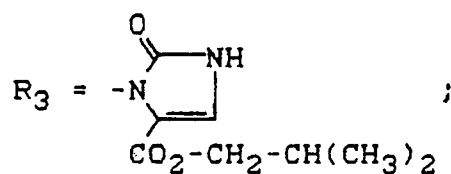
GB 18: $R_2 = H$; $R_1 = -OC_{16}H_{33}$; $R_4 = Cl$; $R_5, R_6 = -OCH_3$;



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



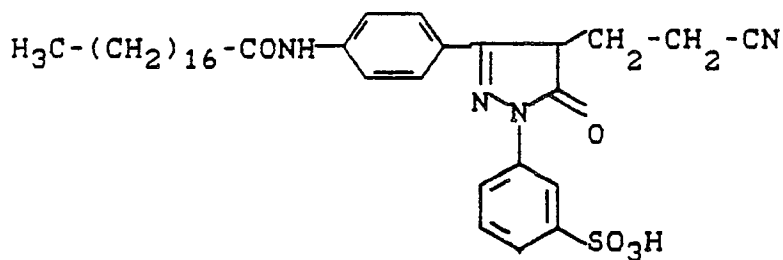
GB 20: $R_2, R_6 = H$; $R_1, R_4 = -OCH_3$;



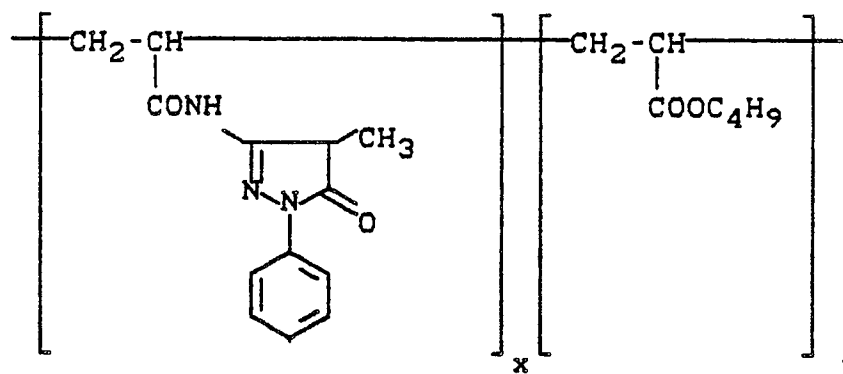
Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind solche zu rechnen, die farblos sind, als auch Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbentwickleroxida-

30 im wesentlichen farblose Produkte ergeben.

Beispiele für Weißkuppler sind:



W1



W2

5

10

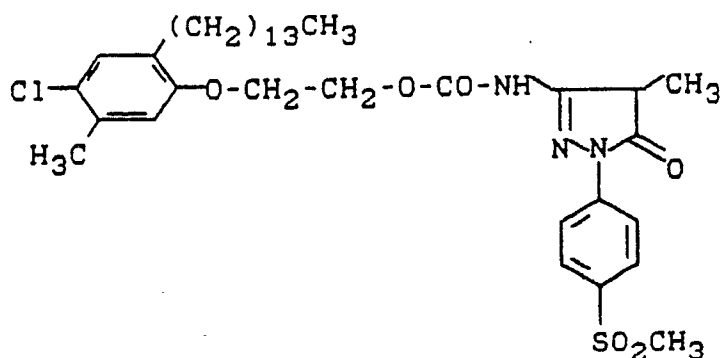
15

20

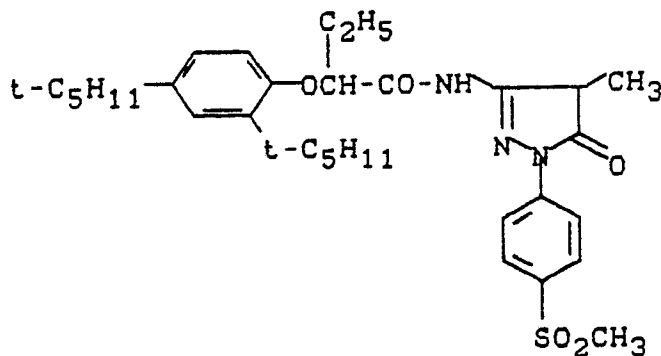
25

30

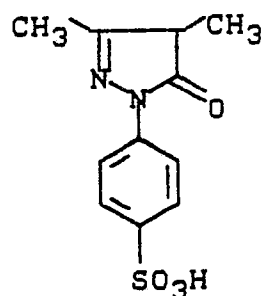
35



W3



W4



W5

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 Silberhaloginemulsionsschichten 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 Dispersionsmittels 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-26 09 741 und DE-A-26 09 742 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-O 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-25 41 230, DE-A-25 41 274, DE-A-28 35 856, EP-A-O 014 921, EP-A-O 069 671, EP-A-O 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.

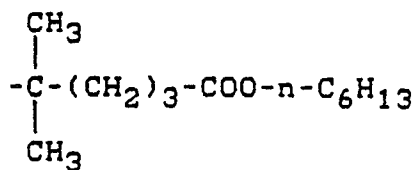
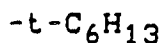
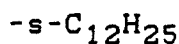
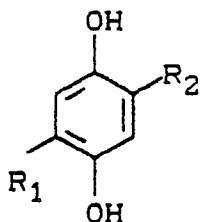
5 Beispiele für geeignete Ölbildner sind Dibutylphthalat, Dicyclohexylphthalat, Di-2-ethylhexylphthalat, Decylphthalat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat, Tricyclohexylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Tridecylphosphat, Tributoxyethylphosphat, Trichlorpropylphosphat,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

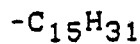
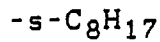
Üblicherweise wählt man eine Schichtanordnung, bei der auf den Träger die blauempfindlichen, dann die rotempfindlichen und schließlich die grünempfindlichen Schichten folgen.

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

Geeignete Mittel, die auch Scavenger genannt werden, werden in Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel VII, 17 842/1979, Seite 94-97 und 18.716/ 1979, Seite 650 sowie in EP-A-69 070, 98 072, 124
20 877, 125 522 und in US-A-463 226 beschrieben.

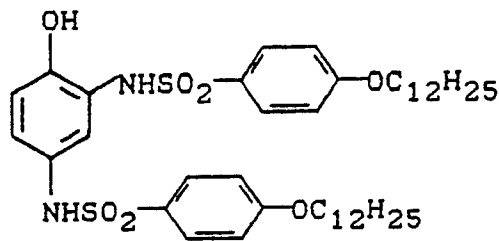
Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind:





5

10



15

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandshalter, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{Min} -Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilisierung sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

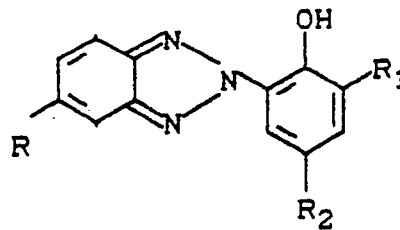
20

UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch UV-reiches Tageslicht schützen. 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).

25

Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind

30



35

$R, R_1 = H; R_2 = t-C_4H_9$

$R = H; R_1, R_2 = t-C_4H_9$

$R = H; R_1, R_2 = t-C_5H_{11}$

40

$R = H; R_1 = s-C_4H_9; R_2 = t-C_4H_9$

$R = Cl; R_1 = t-C_4H_9; R_2 = s-C_4H_9$

$R = Cl; R_1, R_2 = t-C_4H_9$

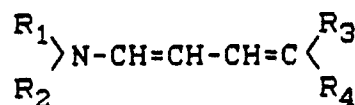
$R = Cl; R_1 = t-C_4H_9; R_2 = -CH_2-CH_2-COOC_8H_{17}$

$R = H; R = i-C_{12}H_{25}; R_2 = CH_3$

45

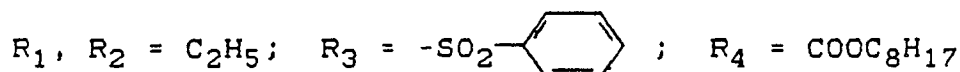
$R, R_1, R_2 = t-C_4H_9$

50

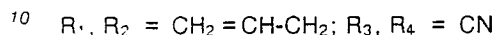
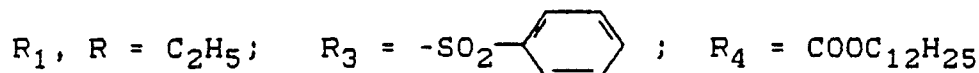


$R_1, R_2 = n-C_6H_{13}; R_3, R_4 = CN$

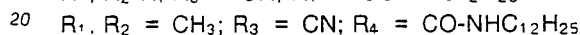
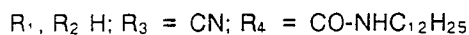
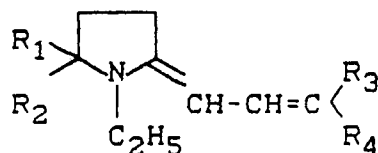
55



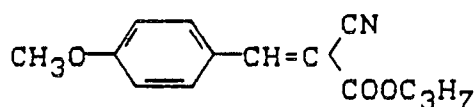
5



15



25



Es können auch ultraviolettabsorbierende Kuppler (wie Blaugrünkuppler des α -Naphtholtyps) und ultraviolettabsorbierende Polymere verwendet werden. Diese Ultraviolettabsorbentien können durch Beizen

in einer speziellen Schicht fixiert sein. Geeignete Weißtöner sind z.B. in Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel V, in US-A-2 632 701, 3 269 840 und in GB-A-852 075 und 1 319 763 beschrieben.

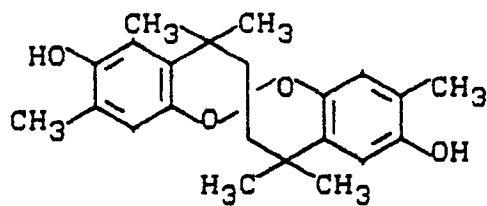
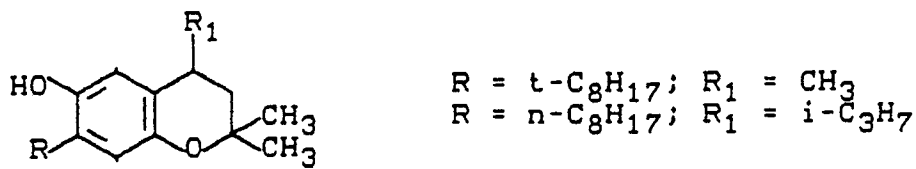
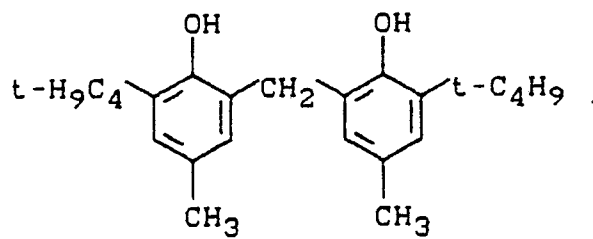
Bestimmte Bindemittelschichten, insbesondere die vom Träger am weitesten entfernte Schicht, aber auch gelegentlich Zwischenschichten, insbesondere, wenn sie während der Herstellung die vom Träger am weitesten entfernte Schicht darstellen, können fotografisch inerte Teilchen anorganischer oder organischer Natur enthalten, z.B. als Mattierungsmittel oder als Abstandshalter (DE-A-33 31 542, DE-A-34 24 893, Research Disclosure 17 643, (Dez. 1978), Kapitel XVI).

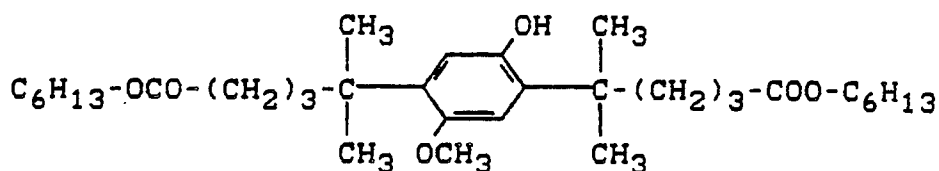
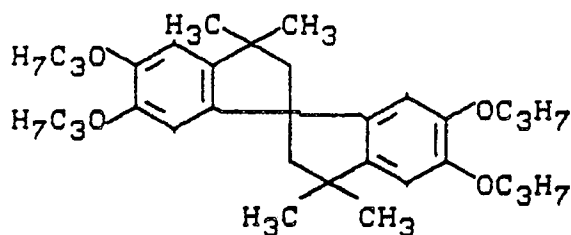
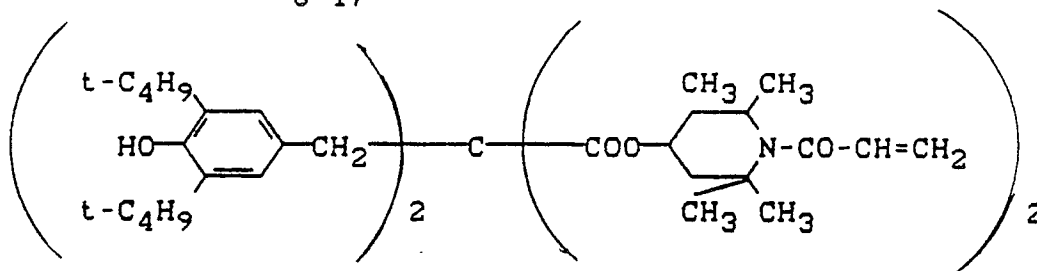
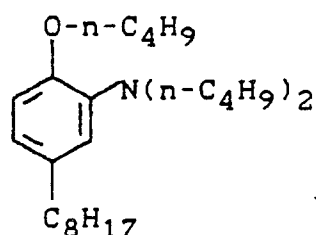
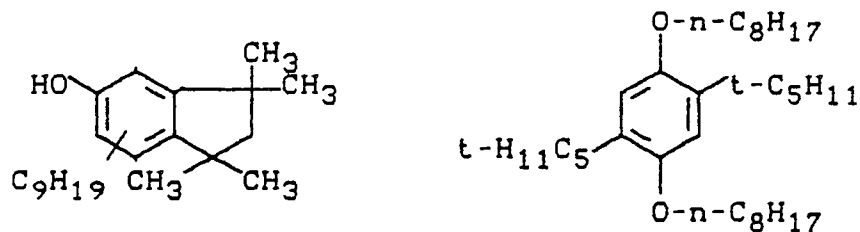
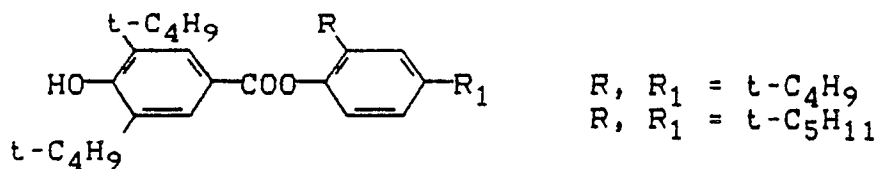
Der mittlere Teilchendurchmesser der Abstandshalter liegt insbesondere im Bereich von 0,2 bis 10 μm . Die Abstandshalter sind wasserunlöslich und können alkalionlöslich oder alkalilöslich sein, wobei die alkalilöslichen im allgemeinen im alkalischen Entwicklungsbad aus dem fotografischen Material entfernt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

Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißenstabilität 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 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:





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-di-acryloylhexahydro-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-Methylolverbindungen (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-22 25 230 und DE-A-24 39 551); Carbamoyloxypyridiniumverbindungen (DE-A-24 08 814); 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), Formamidi-
 5 niumsalze (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); Halogencarboxyaldehyde, wie Mucochorsäure; Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Di-chlordio-
 10 xan; 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.

15 Unter den aufgeführten Klassen gibt es langsam wirkende und schnell wirkende Härtungsmittel sowie sogenannte Soforthärter, die besonders vorteilhaft sind. Unter Soforthärtern werden verbindungen verstan- den, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beguß, 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
 20 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
 25 freien Aminogruppen der Gelatine unter Ausbildung von Peptidbindungen und Vernetzung der Gelatine reagieren.

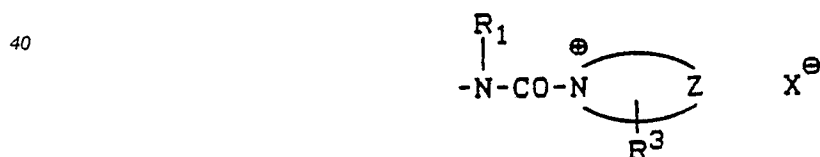
Geeignete Beispiele für Soforthärter sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formeln



worin

35 R_1 Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

R_2 die gleiche Bedeutung wie R_1 hat oder Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Alkaralkyl bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel



45 verknüpft ist oder

R_1 und R_2 zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C_1 - C_3 -Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

50 R_3 für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, $-NR_4$ - COR_5 , $-(CH_2)_m-NR_8R_9$, $-(CH_2)_n-CONR_{13}R_{14}$ oder



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

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

R₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder NR₆R₇,

R₈ -COR₁₀

R₁₀ NR₁₁R₁₂

5 R₁ C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R₆ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, COR₁₈ oder CONHR₁₉,

m eine Zahl 1 bis 3

10 n eine Zahl 0 bis 3

p eine Zahl 2 bis 3 und

Y O oder NR₁₇ bedeuten oder

R₃ und R₄ gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome darstellen,

15 wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

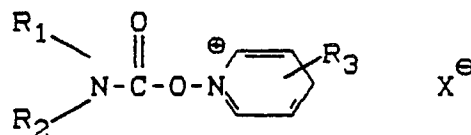
Z die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und

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

20

(b)

25



worin

30 R₁, R₂, R₃ und X[⊖] 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-

35 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

40 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 Aminogruppe 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-

45 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.

50 Überlicherweise 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 Kobaltkomplexe verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Eisen-(III)-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B. von Ethylendiamintetraessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintriessigsäure,

55 Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignete als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate und Peroxide, z.B. Wasserstoffperoxid.

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

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.

Beispiel

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

Schichtaufbau 1

1. Schicht (Substratschicht):

0,2 g Gelatine

2. Schicht (blauempfindliche Schicht):

blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol.-% Chlorid, 0,5 Mol.-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm) aus 0,63 g AgNO₃ mit

1,38 g Gelatine

0,95 g Gelbkuppler GB 9

0,2 g Weißkuppler W 4

0,29 g Trikresylphosphat (TKP)

3. Schicht (Schutzschicht):

1,1 g Gelatine

0,06 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,06 g Dibutylphthalat (DBP)

4. Schicht (grünempfindliche Schicht)

grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol.-% Chlorid, 0,5 Mol.-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,6 µm) aus 0,45 g AgNO₃ mit

1,08 g Gelatine

0,41 g Purpurkuppler PP 3

0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon

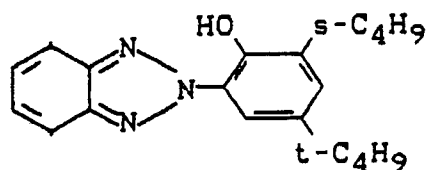
0,5 g DBP

0,04 g TKP

5. Schicht (UV-Schutzschicht)

1,15 g Gelatine

0,6 g UV-Absorber der Formel



0,045 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,04 g TKP

6. Schicht (rotempfindliche Schicht)

rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol.-% Chlorid, 0,5 Mol.-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 µm) aus 0,3 g AgNO₃ mit

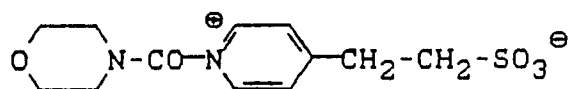
0,75 g Gelatine

0,36 g Blaugrünkuppler BG 16

0,36 g TKP

7. Schicht (UV-Schutzschicht)

0,35 g Gelatine
 0,15 g UV-Absorber wie 5. Schicht
 0,2 g TKP
 8. Schicht (Schutzschicht)
 5 0,9 g Gelatine
 0,3 g Härtungsmittel der Formel



Schichtaufbauten 2 bis 9

15 wie Schichtaufbau 1, jedoch zusätzlich mit einer Verbindung Formel I (gemäß blauempfindlicher Schicht) nach folgender Tabelle.

Von den Proben wurden Schleier und Gradation G 1 (Lichtergradation) frisch und nach 24-stündigem Digerieren der Gießlösungen bei 40° C bestimmt. Die Verarbeitung erfolgte nach dem RA-4-Prozeß.

Aufbau	Verbindung	Menge	Schleier hinter Blaufilter		Gradation G 1	
		(mg)	0 h	24 h	0 h	24 h
1	-	-	0,121	0,154	1,85	1,78
2	K 1	3	0,117	0,136	1,85	1,81
3	K 2	4	0,120	0,131	1,85	1,82
4	K 3	3	0,120	0,136	1,81	1,79
5	K 4	4	0,121	1,137	1,81	1,79
6	K 5	5	0,121	0,145	1,82	1,79
7	K 6	4	0,120	0,147	1,85	1,83
8	K 7	4	0,120	0,147	1,86	1,82
9	K 8	5	0,123	0,137	1,87	1,86

35 Die Tabelle zeigt, daß der Zusatz der erfindungsgemäßen Substanzen einen wesentlich geringeren Schleieranstieg nach 24-stündigem Digerieren bewirkt sowie einen geringeren Abfall der Lichtergradation (Schwellengradation G 1).

Ansprüche

1. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem reflektierenden Träger und mindestens einer blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, deren Silberhalogenidemulsion zu wenigstens 80 Mol.-% aus Silberchlorid besteht und die einen Gelbkuppler enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem wenigstens eine Verbindung der Formel (I)

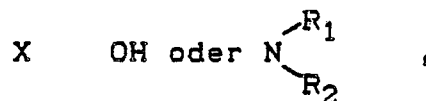
X-L-OH (I)

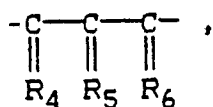
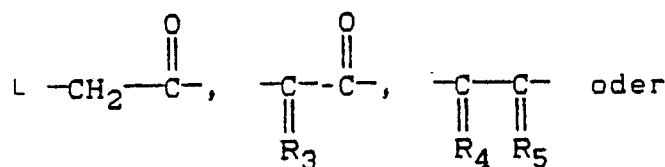
enthält, worin

X eine OH-Gruppe oder ein weiter substituiertes Stickstoffatom und

L ein Brückenglied mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bedeutet.

2. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß





R₁ einen gegebenenfalls substituierten C₁-C₄-Alkylrest oder zusammen mit R₂ und einem Kohlenstoffatom des Brückengliedes die restlichen Glieder eines heteroaromatischen Ringes mit 5 bis 10 C-Atomen, der weiter substituiert sein kann,

R₂ Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest oder zusammen mit einem Kohlenstoffatom des Brückengliedes die restlichen Glieder eines heteroaromatischen Ringes,

R₃ zusammen mit dem Stickstoffatom der doppelt gebundene Rest eines gegebenenfalls substituierten heteroaromatischen 5- oder 6-Rings und

R₄, R₅, R₆ den doppelt gebundenen Rest eines aromatischen oder heteroaromatischen 6- bis 10-gliedrigen Ringsystems, das gegebenenfalls weiter substituiert ist, bedeuten.

3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel I in einer Menge von 10⁻⁵ bis 10⁻¹ µMol/Mol Silberhalogenid eingesetzt wird.

4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1 mit einem reflektierenden Träger, wenigstens einer blauempfindlichen Schicht, der ein Gelbkuppler zugeordnet ist, wenigstens einer grünempfindlichen Schicht, der ein Purpurkuppler zugeordnet ist und wenigstens einer rottempfindlichen Schicht, der ein Blaugrünkuppler zugeordnet ist.

5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß alle lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten Silberhalogenide mit mindestens 80 Mol.-% AgCl enthalten.

6. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß alle lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten Silberhalogenide mit mindestens 95 Mol.-% AgCl enthalten.