

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

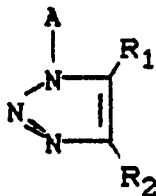
0 369 235
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **89120154.3**(51) Int. Cl.⁵: **G03C 1/34**(22) Anmeldetag: **31.10.89**(30) Priorität: **12.11.88 DE 3838493**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.05.90 Patentblatt 90/21(64) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG****D-5090 Leverkusen 1(DE)**(72) Erfinder: **Vetter, Hans, Dr.**
Gerstenkamp 19**D-5000 Köln 80(DE)**Erfinder: **Öhlschläger, Hans, Dr.****Am Katterbach 34****D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)**Erfinder: **Odenwälder, Heinrich, Dr.****Am Arenzberg 37****D-5090 Leverkusen 3(DE)**Erfinder: **Morcher, Bernhard, Dr.****Nitzschestrasse 9****D-5090 Leverkusen 1(DE)**Erfinder: **Sommer, Friedhelm, Dipl.-Chem.****Walter-Flex-Strasse 19****D-5090 Leverkusen(DE)**Erfinder: **Rosenhahn, Lothar, Dr.****Morgengraben 16****D-5000 Köln 80(DE)**(54) **Fotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

(57) Die Erfindung betrifft ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und mindestens einer darauf angeordneten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, die ein Antischleiermittel der Formel (I)



(I)

EP 0 369 235 A1

enthält, wobei A, R₁ und R₂ die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben.
Die erfindungsgemäßen Antischleiermittel vermindern den Schleier ohne die Gradation wesentlich zu verändern und verbessern die Lagerstabilität des fotografischen Materials.

Fotografisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und mindestens einer darauf angeordneten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht.

Erfindungsgemäß enthält das Material spezielle Triazole als Antischleiermittel.

Aufzeichnungsmaterialien mit lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen, insbesondere chemisch sensibilisierte, neigen bekanntlich zur Bildung von Schleiern, hervorgerufen durch Keime, die ohne Belichtung entwickelbar sind.

Es ist bekannt, fotografischen Silberhalogenidemulsionen zur Verminderung der Schleierbildung sogenannte Antischleiermittel oder Stabilisierungsmittel zuzusetzen, z. B. heterocyclische Verbindungen, die Schwefel, beispielsweise in Form einer Mercaptogruppe, enthalten.

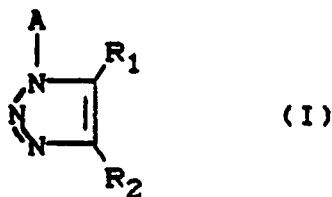
Beispielsweise sei hingewiesen auf die deutschen Auslegeschriften 1 183 371 (GB 1 067 066), 1 189 380 (US 3 364 028 und 3 365 294), 1 597 503 (US 3 615 617), DE 1 979 027, auf die deutschen Offenlegungsschriften 1 522 363 (GB 1 186 441), 2 042 533 (US 3 761 278), 2 130 031 und 2 308 530.

Desweiteren werden diese Verbindungen zur Anpassung der Empfindlichkeit der Emulsionen an die vorgegebene Norm bei Herstellungsschwankungen verwendet.

Bei der Verwendung der oben zitierten, üblichen Antischleiermittel zur Senkung der Empfindlichkeit tritt als unerwünschter Nebeneffekt eine Verflachung der Gradationskurve der jeweiligen Silberhalogenidemulsion auf.

Aufgabe der Erfindung war es nun, ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial zu entwickeln, bei dem die Empfindlichkeit der Silberhalogenidemulsionen bei Herstellungsschwankung gemäß der vorgegebenen Norm reguliert werden kann, ohne daß gleichzeitig eine Gradationsverflachung auftritt.

Gegenstand der Erfindung ist ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und mindestens einer darauf angeordneten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die wenigstens eine Silberhalogenidemulsionsschicht ein Antischleiermittel der Formel I



enthält, worin

A H, Kation eines Metallatoms oder eines Nichtmetallrestes, Gruppe mit kovalenter Bindung zu dem Stickstoffatom des Triazols, die erst bei der Verarbeitung des Materials unter Freisetzung des Triazols gespalten wird,

R₁ H, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₉-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₀-Aryl, SR₃

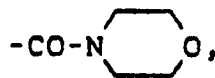
R₂ H, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₉-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₅-C₁₀-Heteroaryl, Cl, Br, -COOR₃, -COR₃, -OCOR₃,

R₃ gegebenenfalls substituiertes C₁-C₉-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₅-C₁₀-Heteroaryl, bedeuten und wobei die Summe der in den Resten R₁, R₂ und R₃ enthaltenen Kohlenstoffatome gleich oder größer 5 ist, falls R₂ eine Carbonestergruppe darstellt.

Beispiele für Kationen eines Metallatoms gemäß Gruppe A sind Na⁺, K⁺, Mg²⁺ und Zn²⁺; ein Kation eines Nichtmetallrestes stellt beispielsweise NH₄⁺ dar.

Geeignete Heteroarylreste sind z.B.: Thiophen, Furan, 1,2,4-Triazol und Pyridin.

Für an das Stickstoffatom kovalent gebundene, bei der Verarbeitung des fotografischen Materials abspaltbare Gruppen, dienen folgende Beispiele:



-CO-N(CH₃)₂, -CO-CH₃, -SO₂-N(CH₃)₂ und SO₂-CH₃.

Geeignete Substituenten der Reste R₁, R₂ und R₃ sind auf dem Gebiet der fotografischen Antischleier-

mittel übliche Substituenten wie Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, C₁-C₄-Alkoxygruppen, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₆-C₁₀-Aryloxycarbonyl und C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy.

Aryl- und Heteroaryl können weiterhin mit C₁-C₈-Alkyl substituiert sein.

Geeignete Beispiele sind die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen, bei denen die Gruppe A
5 jeweils Wasserstoff darstellt.

		R₁	R₂
10	A-1	-S-(CH₂)₅CH₃	H
	A-2	-S-(CH₂)₇CH₃	H
	A-3	-S-(CH₂)₃CH₃	H
15	A-4	-S-(CH₂)₄CH₃	H

20

25

30

35

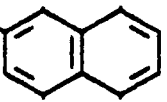
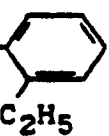
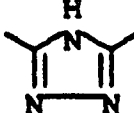
40

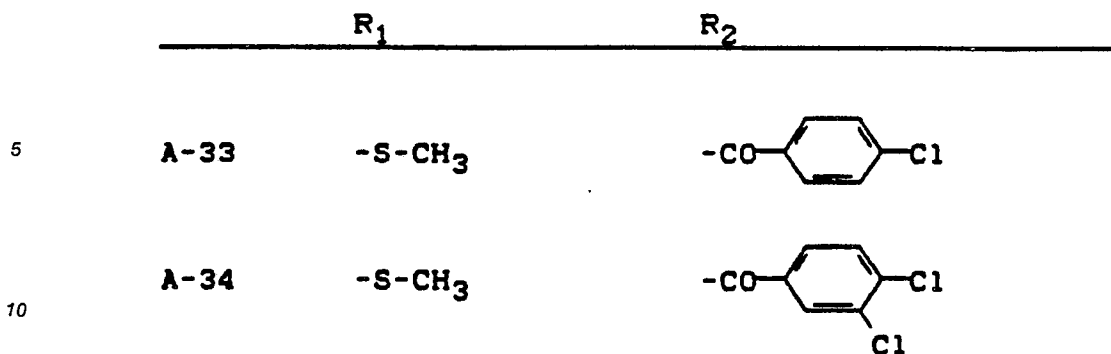
45

50

55

	R_1	R_2	
5	A-5	$\begin{array}{c} -S-\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H
10	A-6	$\begin{array}{c} -S-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H
15	A-7	$-S-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
20	A-8	$-S-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	H
25	A-9	$-S-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	H
30	A-10	$-S-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	H
35	A-11	$-S-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOC}_3\text{H}_7$	H
	A-12	$-S-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	H
	A-13	$-S-\text{CH}_2-\text{OCOC}(\text{CH}_3)_3$	H
	A-14	$-S-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	H
40	A-15	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -S-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H
45	A-16	$-S-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	$-\text{COOCH}_3$
	A-17	$-\text{CH}_3$	$-\text{COO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

		R ₁	R ₂
5	A-18	-CH ₃	-COO-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ CH ₃
10	A-19	-CH ₃	-COO-(CH ₂) ₆ -CH ₃
	A-20	-CH ₃	-COO-(CH ₂) ₈ -CH ₃
	A-21	-CH ₃	-COO-(CH ₂) ₅ -CH ₃
15	A-22	-CH ₃	-COO-(CH ₂) ₇ -CH ₃
	A-23	-CH ₃	-COO-(CH ₂) ₂ -S-C ₂ H ₅
20	A-24	-CH ₃	-COO-CH ₂ -COO(CH ₂) ₃ CH ₃
	A-25	-CH ₃	-COO- 
25	A-26	-S-C ₂ H ₅	-COO-(CH ₂) ₂ -S-C ₂ H ₅
	A-27	-H	
30	A-28	-S-(CH ₂) ₃ CH ₃	-COO- 
35	A-29	-CH ₂ -S-(CH ₂) ₃ -CH ₃	-COO-C ₂ H ₅
	A-30	-CH ₃	-COO-  -COO-(CH ₂) ₂ -CH ₃
40	A-31	-CH ₃	-COO-  C ₂ H ₅
45	A-32	-CH ₃	 S-(CH ₂) ₄ CH ₃
50			
55			



Die erfindungsgemäßen Antischleiermittel werden in Menge von 10^{-5} bis 10^{-2} , vorzugsweise von 1 bis 5×10^{-3} Mol pro Mol Silberhalogenid eingesetzt.

Die Herstellung der Verbindungen erfolgt nach bekannten Methoden, wie sie beispielsweise in der Literatur beschrieben werden:

Für R_1 = Alkyl, Aryl und R_2 = Carbonsäureestergruppe in Klein et al., J. Heterocyclic Chem. 13, 589 (1976). Der Austausch der Alkoholkomponente des Esters kann durch Umesterung unter Natriumalkoholat-Katalyse bei 60 bis $100^\circ C$ vorgenommen werden.

Für R_1 = Alkylthio und R_2 = Carbonsäureestergruppe in Nemeryuk et al., Coll. Czech. Chem. Commun. 51, 215 (1981) und Goerdeler et al., Ber. 99, 1618 (1966).

Für R_1 = Alkylthio und R_2 = Alkanoyl oder Aroyl in R. T. Chakrasuli et al., Synthesis 1988, 453.

Aus 5-Mercapto-1,2,3-triazol sind beispielsweise durch Alkylierung mit Alkylbromiden Alkylthio-1,2,3-triazole zugänglich. 1,2,4-Triazol-substituierte 1,2,3-Triazole sind durch Ringschlußreaktion eines 1,2,3-Triazolcarbonsäureesters mit Thiosemicarbazid auf übliche Weise herzustellen.

Beispiele für fotografische Materialien sind schwarzweiß-Filme Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, Farbpositivfilme, farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier, farbempfindliche Materialien für das Farbdiffusionstransfer-Verfahren oder das Silberfarb-Bleichverfahren.

Bevorzugt sind farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien mit einem transparenten Schichtträger und mindestens drei darauf angeordneten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit, denen ein Gelbkuppler, ein Purpurkuppler und ein Blaugrünekuppler jeweils spektral zugeordnet ist.

Geeignete Träger zur Herstellung 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 rottempfindliche, 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, Stärke oder Alginat. 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, Hydroxyl-

gruppen 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 Farbnegativ- und Farbumkehrfilmen werden üblicherweise Silberbromidiodidemulsionen, im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrpapier üblicherweise Silberchloridbromidemulsionen verwendet. 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 ± 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 Emulsions, 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 Zufußraten, 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.

5 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.
10 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.

15 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.

Zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Verbindungen sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- und Pentaazaindene, geeignet, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige
20 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 Benzotriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyclen, z.B. Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercaptopyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasserlöslichma-
25 chende 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,
30 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
35 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. 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-,
40 Sulfonsäure-, eine Phosphorsäure-, Schwefelsäureester- oder Phosphorsäureestergruppe, ampholytische Tenside, z.B. Aminosäure- und Aminosulfonsäureverbindungen sowie Schwefel- oder Phosphorsäureester eines Aminoalkohols.

45 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
50 17643/1978 in Abteilung IV.

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

1. als Rotsensibilisatoren

55 9-Ethylcarbocyanine mit Benzthiazol, Benzselenazol oder Naphthothiazol als basische Endgruppen, die in 5- und/oder 6-Stellung durch Halogen, Methyl, Methoxy, Carboxy, 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

- 5 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.

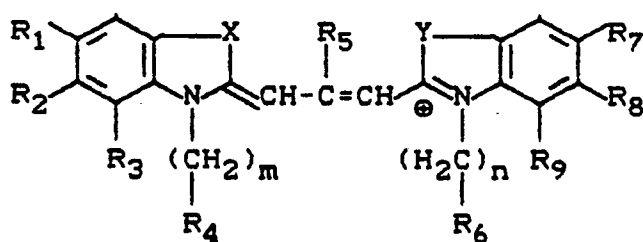
3. als Blausensibilisatoren

10

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

- 15 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.

20



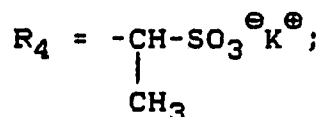
25

RS 1: $R_1, R_3, R_7, R_9 = H$; $R_2, R_8 = Cl$;
 $R_4 = SO_3^{\ominus} N^{\oplus} H(C_2H_5)_3$; $R_5 = C_2H_5$; $R_6 = SO_3^{\ominus}$;
 $m, n = 3$; $X, Y = S$;

30

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

35



$R_5 = C_2H_5$; $R_6 = SO_3^{\ominus}$; $R_7, R_8 = -OCH_3$; $m = 2$;
 $n = 3$; $X = O$; $Y = S$;

40

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

RS 4: $R_1 = OCH_3$; $R_2, R_8 = CH_3$; $R_3, R_4, R_7, R_9 = H$;
 $R_5 = C_2H_5$; $R_6 = SO_3^{\ominus}$; $m = 2$; $n = 4$; $X = S$;

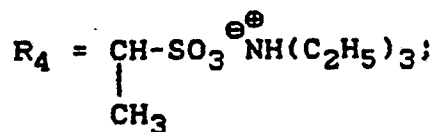
45

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

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

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

50

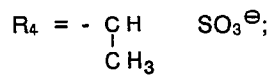


55

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

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

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



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

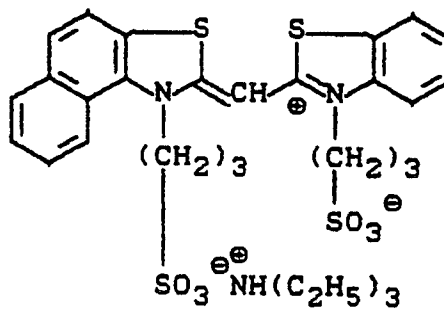
GS 3: $R_1, R_7 = H; R_2, R_3$ sowie R_8, R_9 zusammen $-CH=CH-CH=CH-$; $R_4 = \text{SO}_3^- \text{Na}^+; R_5 = C_2H_5;$

5 $R_6 = \text{SO}_3^-; m, n = 3; X, Y = O;$

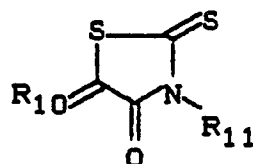
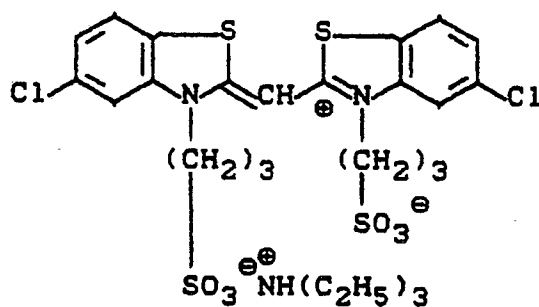
GS 4: $R_1, R_3, R_4, R_7, R_8, R_9 = H; R_2 = \text{OCH}_3; R_5 = C_2H_5;$

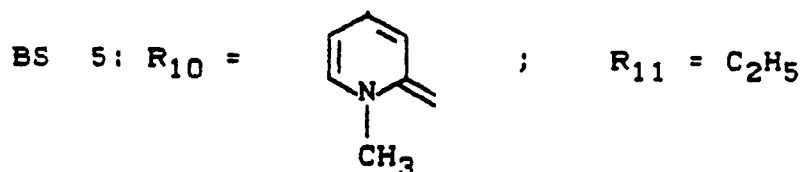
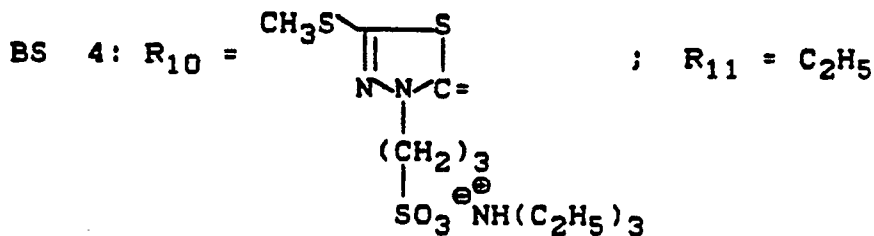
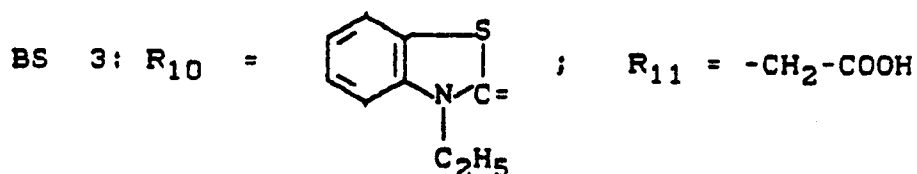
$R_6 = \text{SO}_3^-; m = 2; n = 4; X = O; Y = S;$

BS 1:



BS 2:

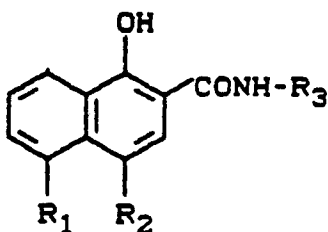




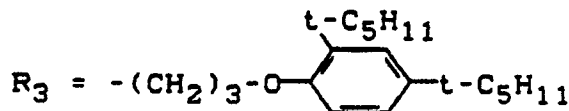
Auf Sensibilisatoren kann verzichtet werden, wenn für einen bestimmten Spektralbereich die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreichend ist, beispielsweise die Blauempfindlichkeit von Silberbromiden.

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 grünkuppler, 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



BG 1: R_1 = H; R_2 = H;

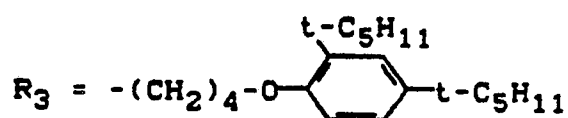


BG 2: R_1 = $-\text{NHCOOCH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; R_2 = H;

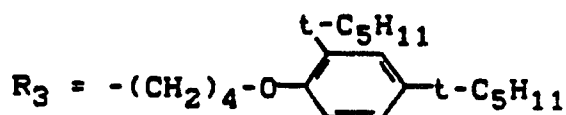
R_3 = $-(\text{CH}_2)_3-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$

BG 3: R_1 = H; R_2 = $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{CH}_3$; R_3 = $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$

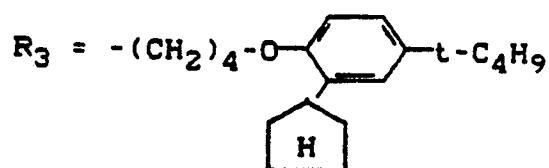
BG 4: R_1 = H; R_2 = $-\text{OCH}_2-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_3$;



BG 5: $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{H}$;



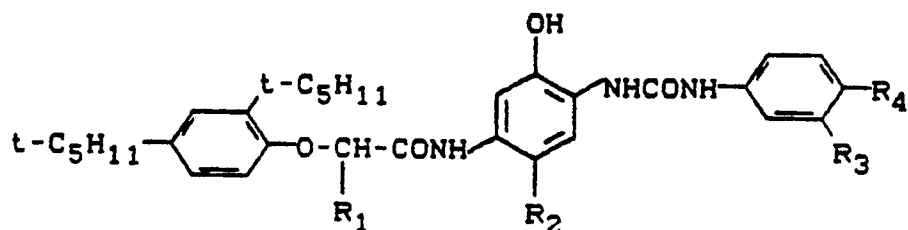
BG 6: $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{H}$;



BG 7: $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{Cl}$; $R_3 = -\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3$

BG 8: $R_1 = \text{H}$; $R_2 = -\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}(\text{COOH})\text{C}_{12}\text{H}_{25}$

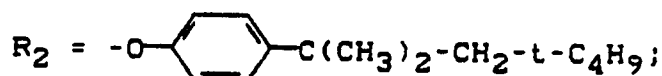
$R_3 = \text{Cyclohexyl}$



BG 9: $R_1 = -\text{C}_4\text{H}_9$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = -\text{CN}$; $R_4 = \text{Cl}$

BG 10: $R_1 = -\text{C}_4\text{H}_9$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$; $R_4 = -\text{SO}_2\text{CHF}_2$

BG 11: $R_1 = -\text{C}_4\text{H}_9$;



$R_3 = \text{H}$; $R_4 = -\text{CN}$

BG 12: $R_1 = \text{C}_2\text{H}_5$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$; $R_4 = -\text{SO}_2\text{CH}_3$

BG 13: $R_1 = -\text{C}_4\text{H}_9$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$; $R_4 = -\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_9$

BG 14: $R_1 = -\text{C}_4\text{H}_9$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = -\text{CN}$; $R_4 = -\text{CN}$

BG 15: $R_1 = -\text{C}_4\text{H}_9$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$; $R_4 = -\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2$

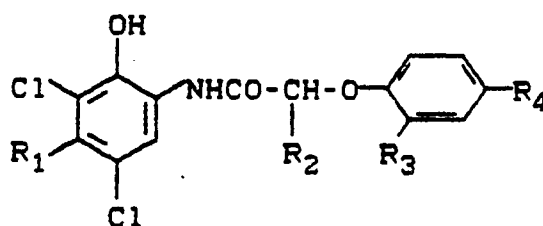
BG 16: $R_1 = -\text{C}_2\text{H}_5$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$; $R_4 = -\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CHF}-\text{C}_3\text{H}_7$

BG 17: $R_1 = -\text{C}_4\text{H}_9$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$; $R_4 = \text{F}$

BG 18: $R_1 = -\text{C}_4\text{H}_9$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$; $R_4 = -\text{SO}_2\text{CH}_3$

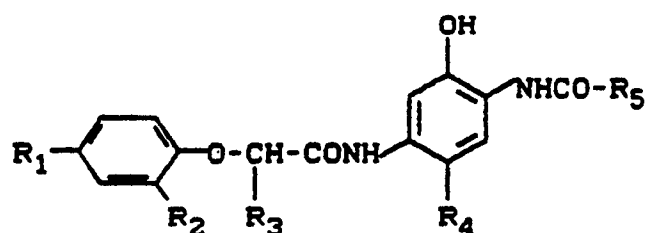
BG 19: $R_1 = -\text{C}_4\text{H}_9$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$; $R_4 = -\text{CN}$

5



- 10 BG 20: $R_1 = -CH_3$; $R_2 = -C_2H_5$; $R_3, R_4 = -t-C_5H_{11}$
 BG 21: $R_1 = -CH_3$; $R_2 = H$; $R_3, R_4 = -t-C_5H_{11}$
 BG 22: $R_1 = -C_2H_5$; $R_2 = -C_2H_5$; $R_3, R_4 = -t-C_5H_{11}$
 BG 23: $R_1 = -C_2H_5$; $R_2 = -C_4H_9$; $R_3, R_4 = -t-C_5H_{11}$
 15 BG 24: $R_1 = -C_2H_5$; $R_2 = -C_4H_9$; $R_3, R_4 = -t-C_4H_9$

20



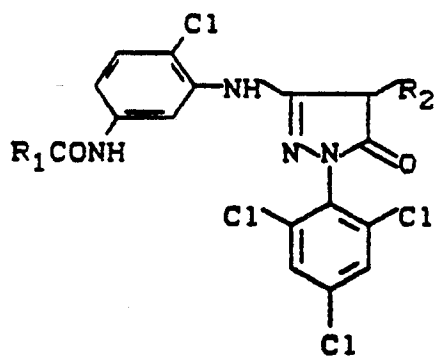
25

- BG 25: $R_1, R_2 = -t-C_5H_{11}$; $R_3 = -C_4H_9$; $R_4 = H$; $R_5 = -C_3F_7$
 BG 26: $R_1 = -NHSO_2-C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = -C_{12}H_{25}$; $R_4 = Cl$;
 $R_5 = \text{Phenyl}$
 BG 27: $R_1, R_2 = -t-C_5H_{11}$; $R_3 = Cl$, $R_4 = -CH(CH_3)_2$;
 $R_5 = Cl$; $R_5 = \text{Pentafluorophenyl}$
 30 BG 28: $R_1 = -t-C_5H_{11}$; $R_2 = Cl$; $R_3 = -C_6H_{13}$; $R_4 = Cl$;
 $R_5 = -2\text{-Chlorophenyl}$

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

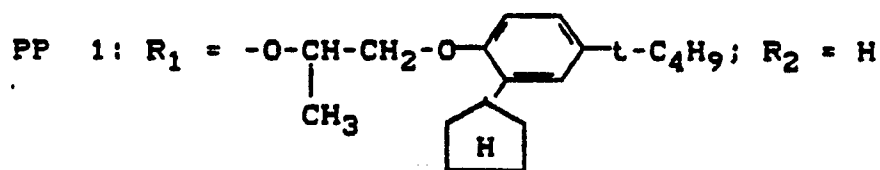
35

40

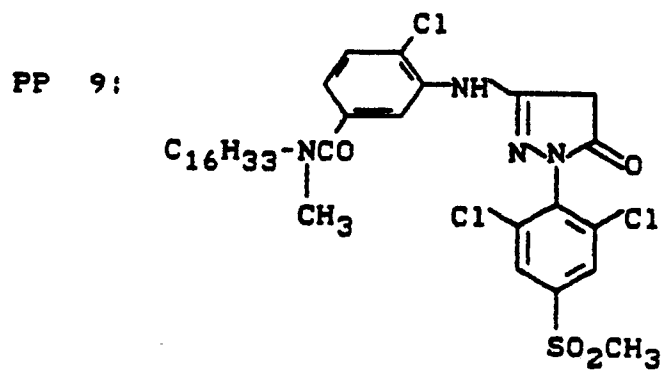
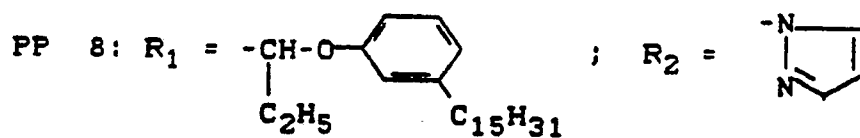
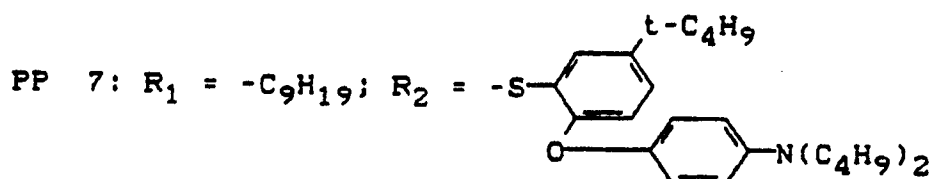
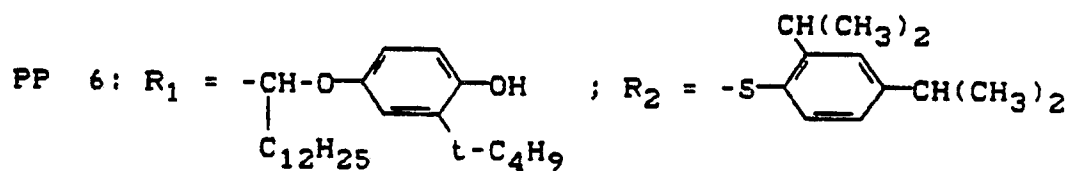
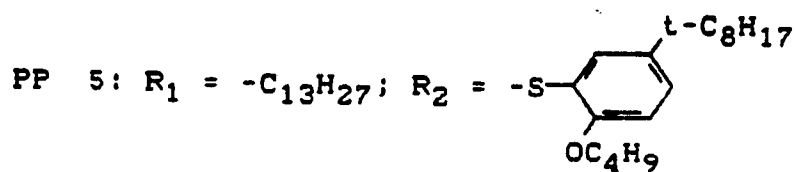
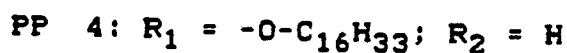
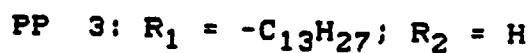
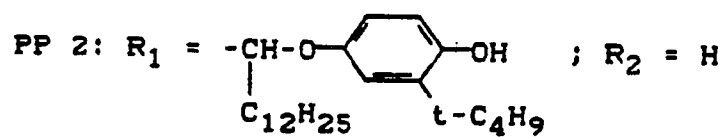


45

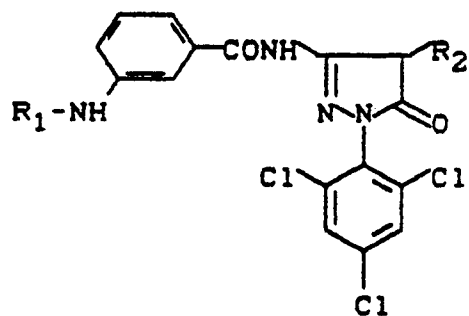
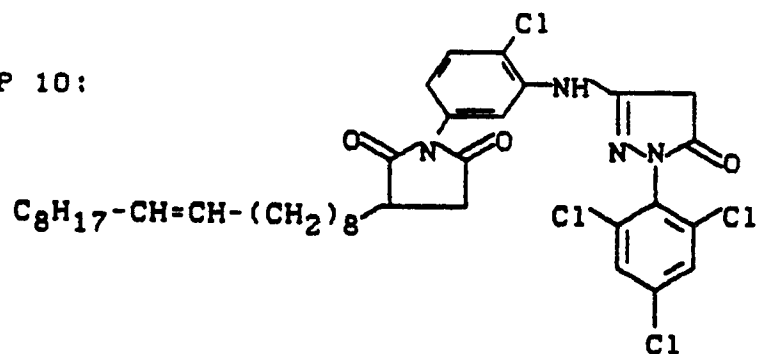
50



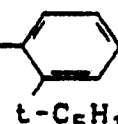
55

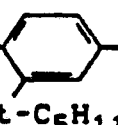


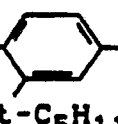
PP 10:



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

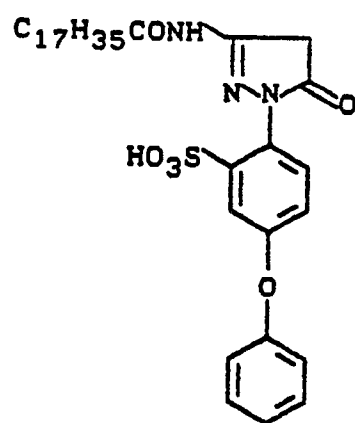
PP 12: $R_1 = -CO-CH_2-O-$  $-t-C_5H_{11}$; $R_2 = H$

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

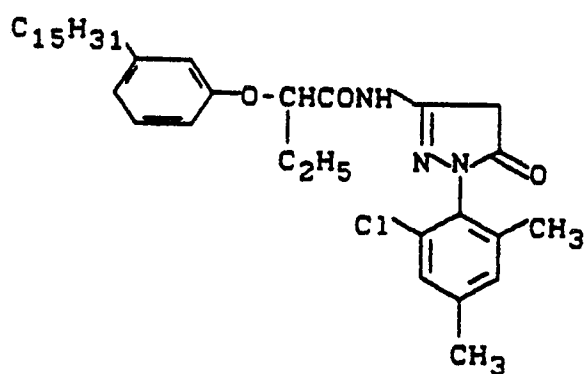
PP 14: $R_1 = -CO-CH(O-C_2H_5)-O-$  $-t-C_5H_{11}$;

$R_2 = -O-$  $-COOC_2H_5$

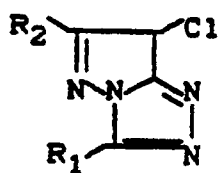
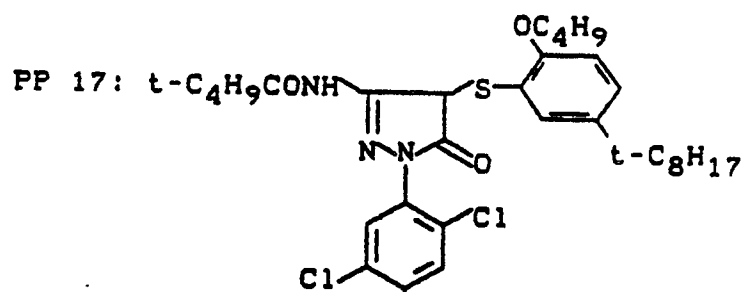
PP 15:

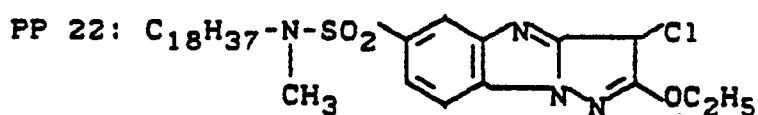
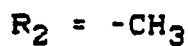
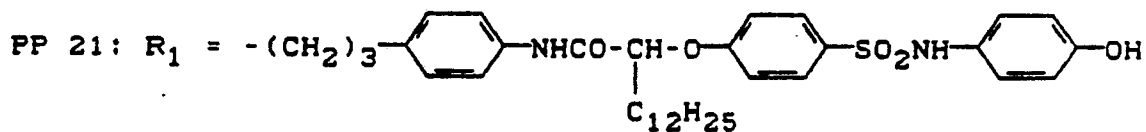
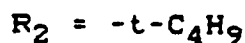
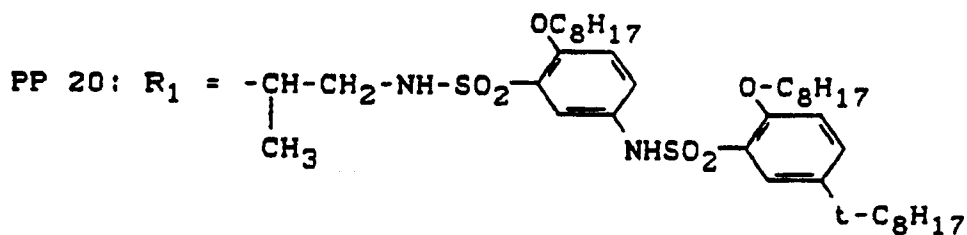
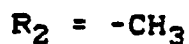
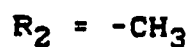
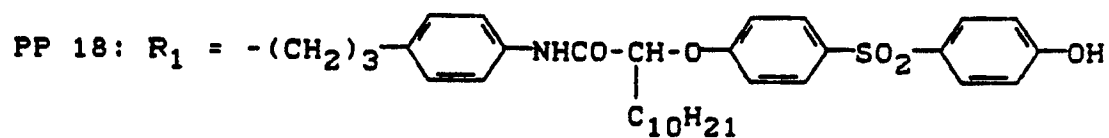


PP 16:

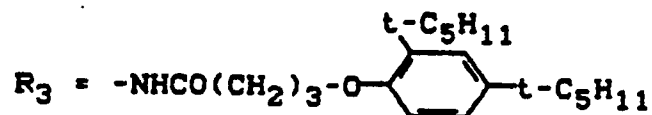
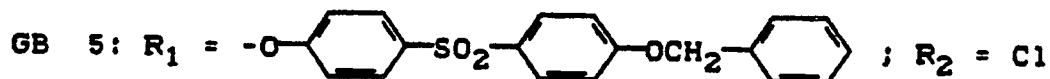
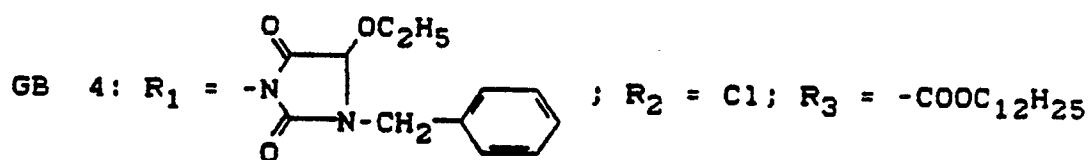
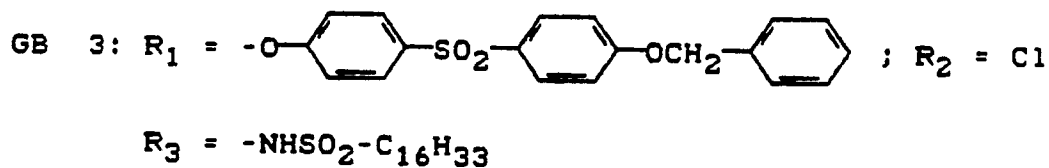
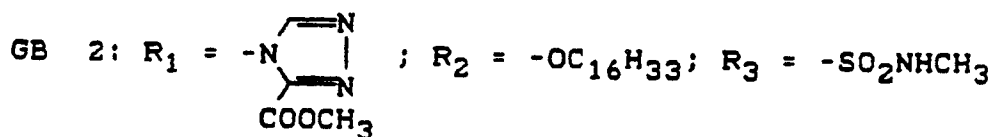
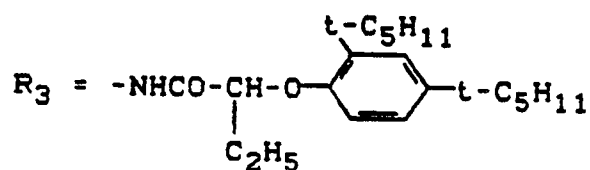
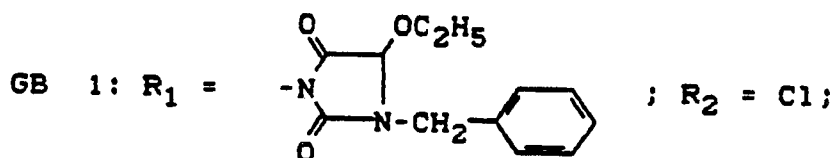
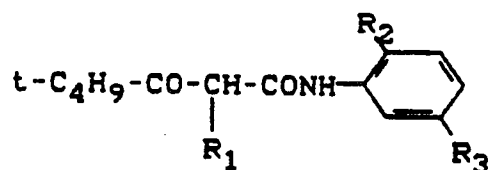


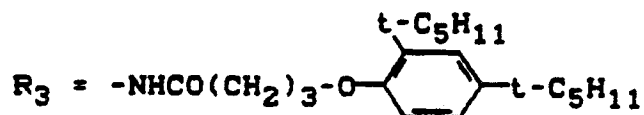
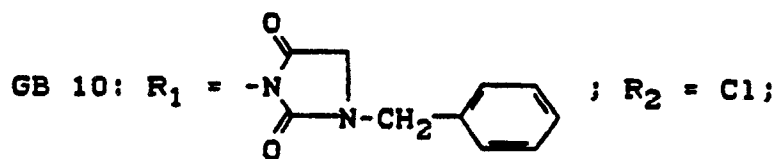
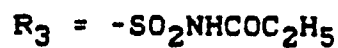
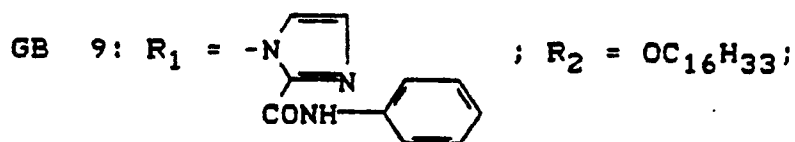
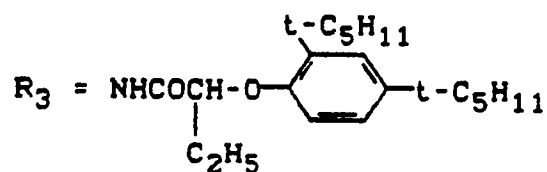
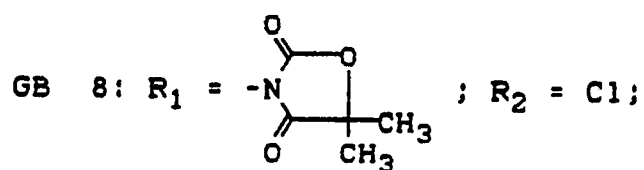
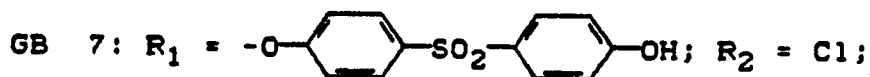
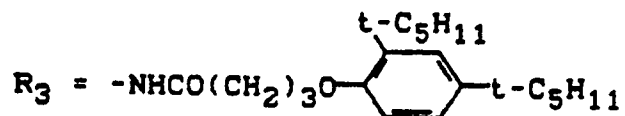
PP 17:

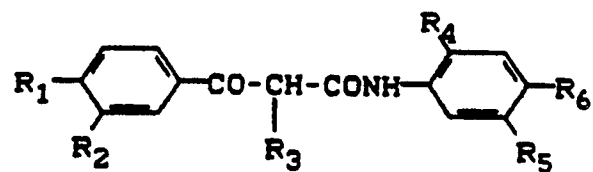
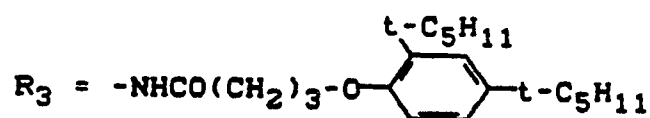
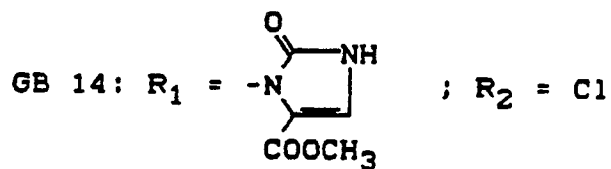
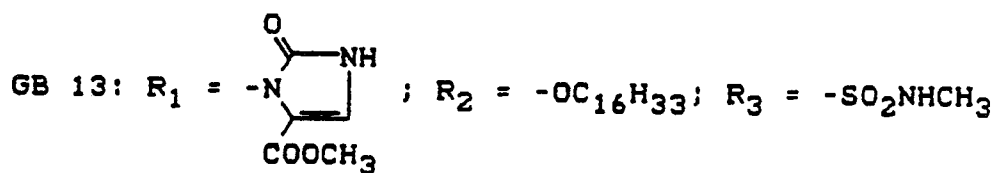
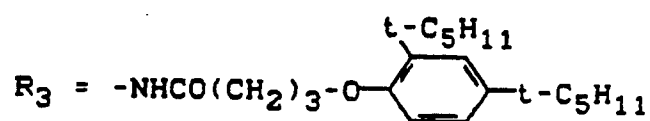
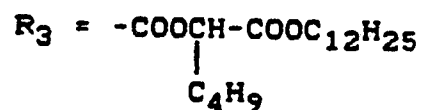
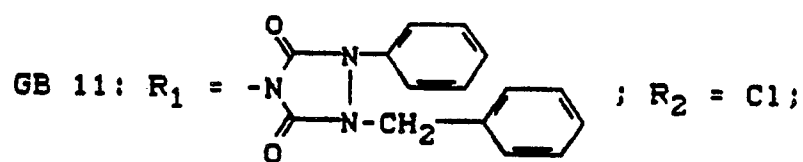




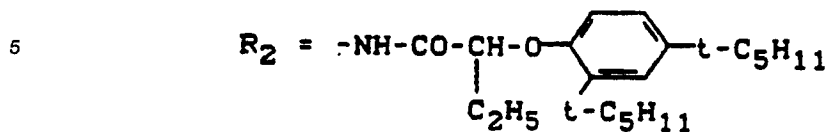
Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des α -Acylacetamids; geeignete Beispiele hierfür sind α -Benzoylacetanilidkuppler und α -Pivaloylacetanilidkuppler der Formeln



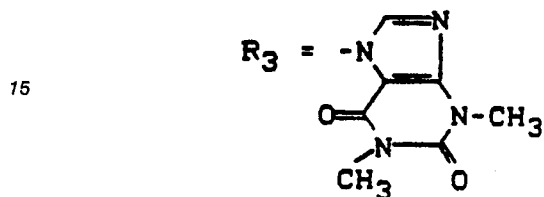




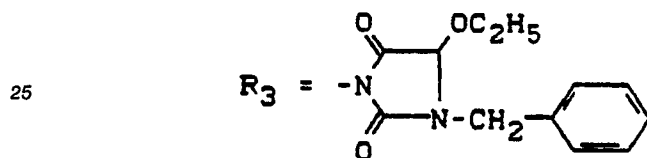
GB 15: $R_1, R_3, R_5, R_6 = H$; $R_4 = -OCH_3$;



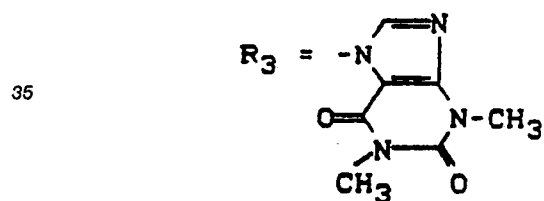
10 GB 16: $R_2, R_6 = H$; $R_1 = -OC_{16}H_{33}$; $R_4, R_5 = -OCH_3$;



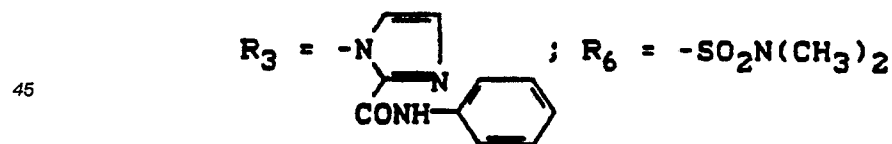
20 GB 17: $R_2, R_6 = H$; $R_1 = -OCH_3$; $R_4 = Cl$; $R_5 = -COOC_{12}H_{25}$;



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



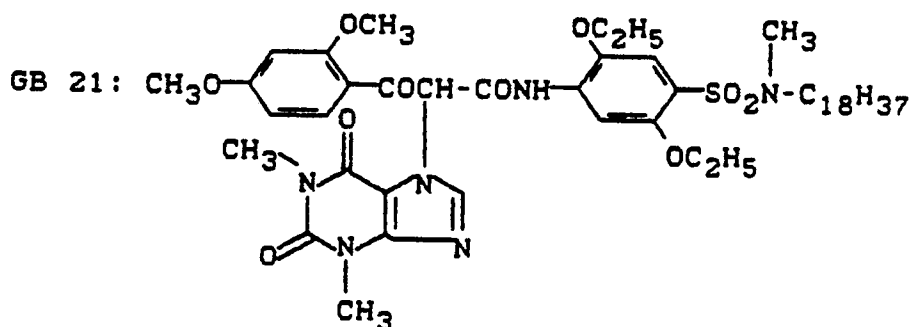
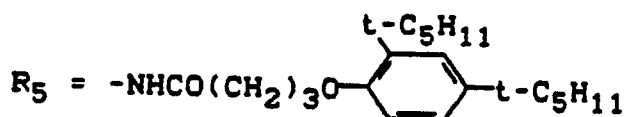
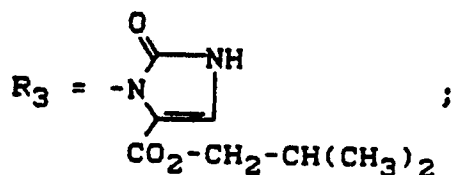
40 GB 19: $R_2, R_5 = H$; $R_1 = -OC_{16}H_{33}$; $R_4 = -OCH_3$;



50

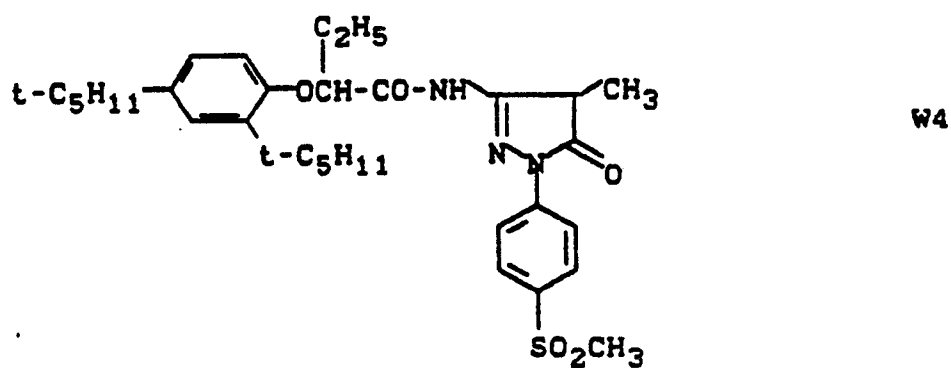
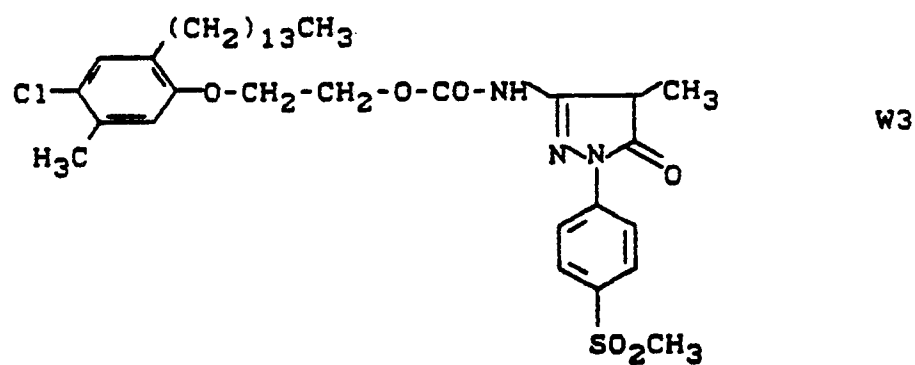
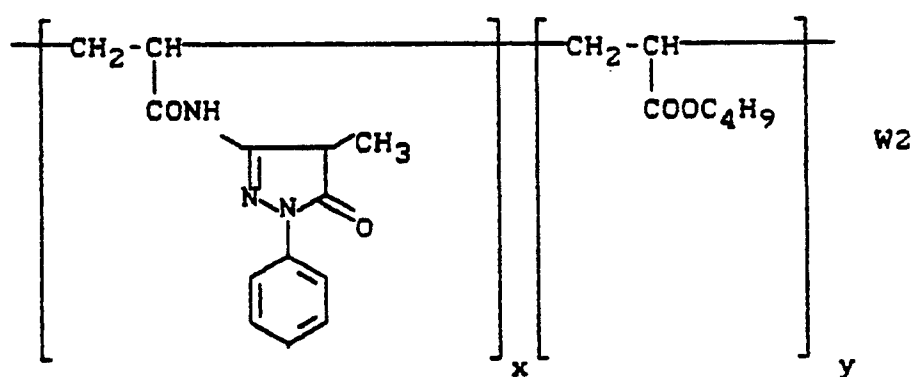
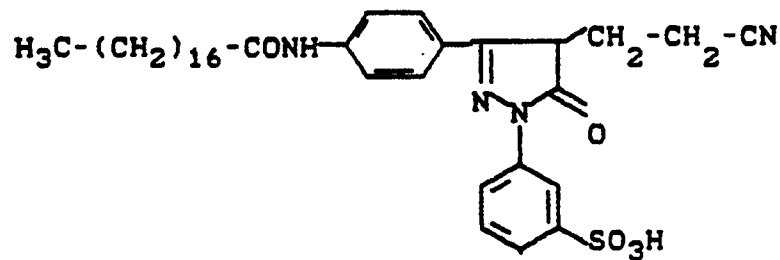
55

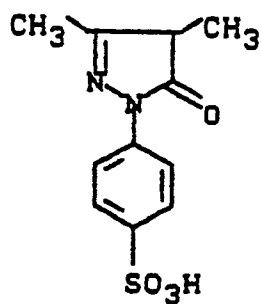
GB 20: $R_2, R_6 = H$; $R_1, R_4 = -OCH_3$;



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 Farbentwickleroxidationsprodukten 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 Farbentwickleroxidationsprodukten 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.

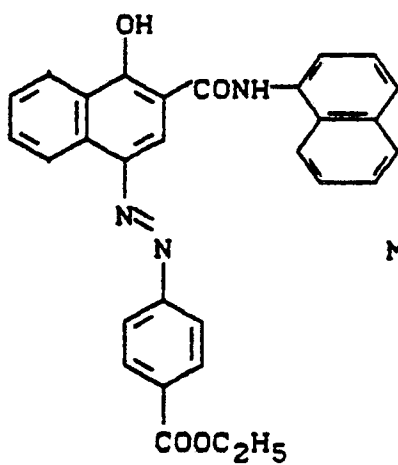
Beispiele für Weißkuppler sind:



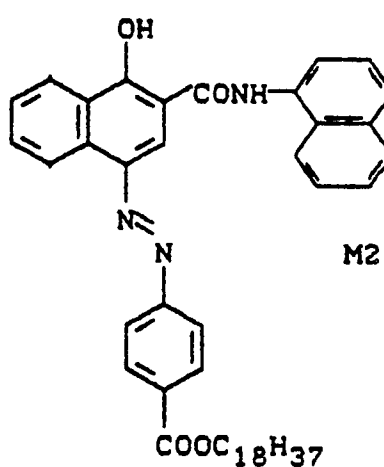


W5

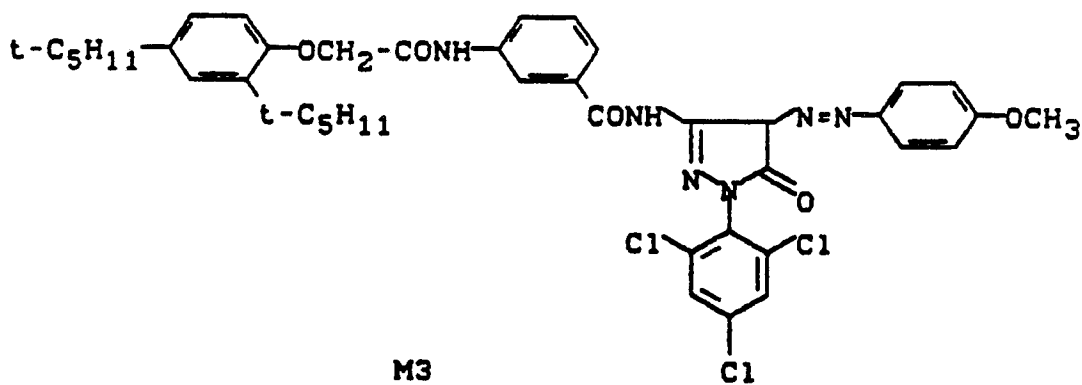
Beispiele für Maskenkuppler sind



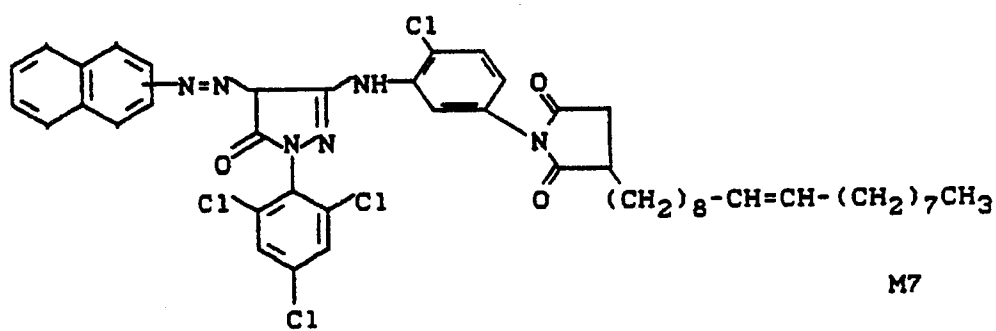
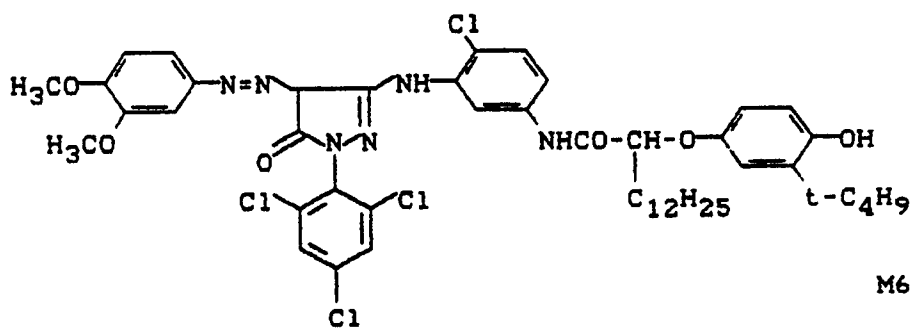
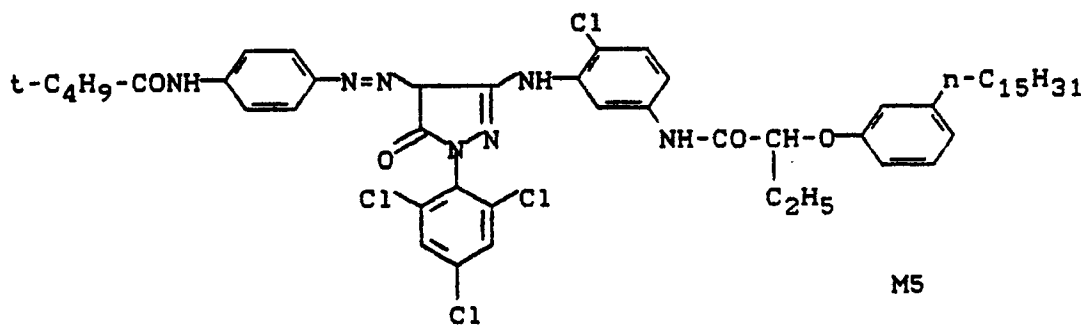
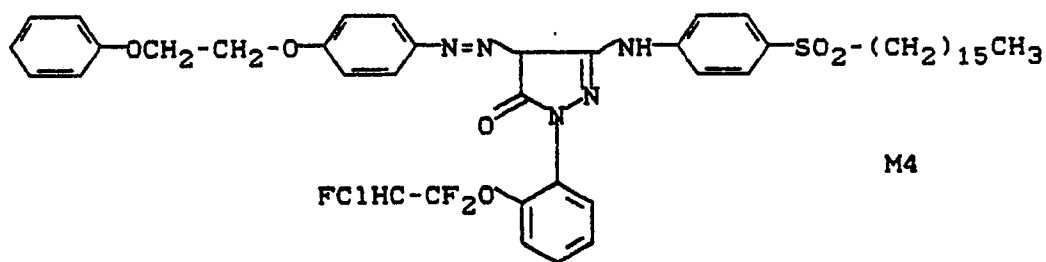
M1 ;

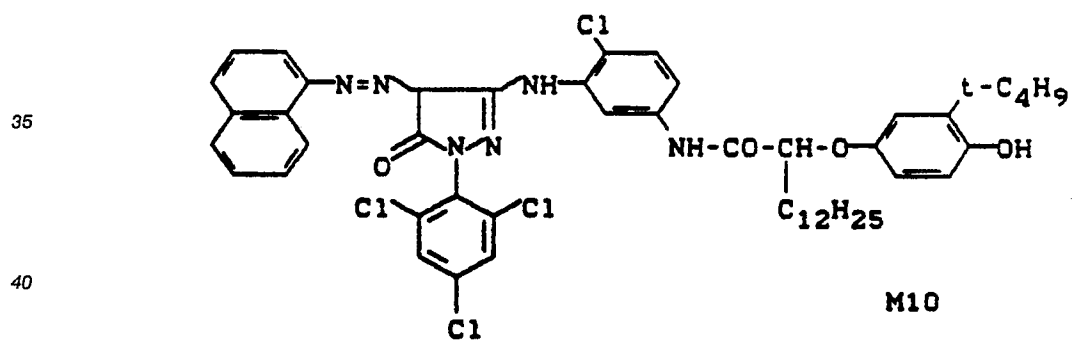
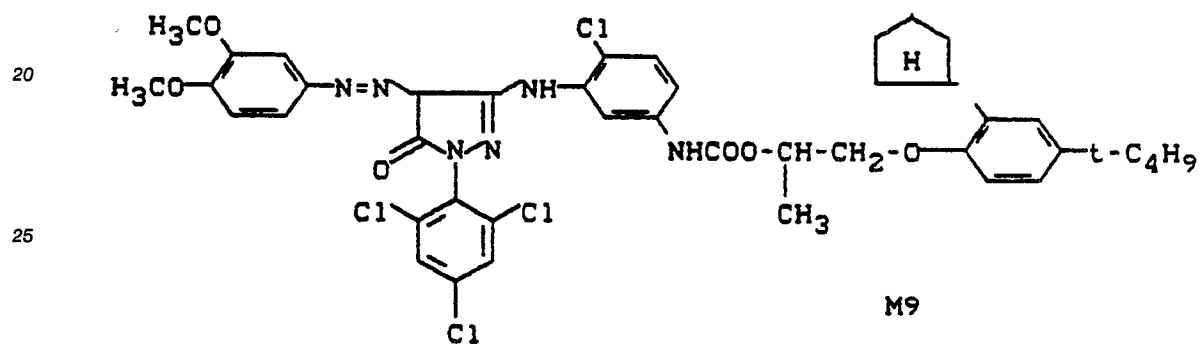
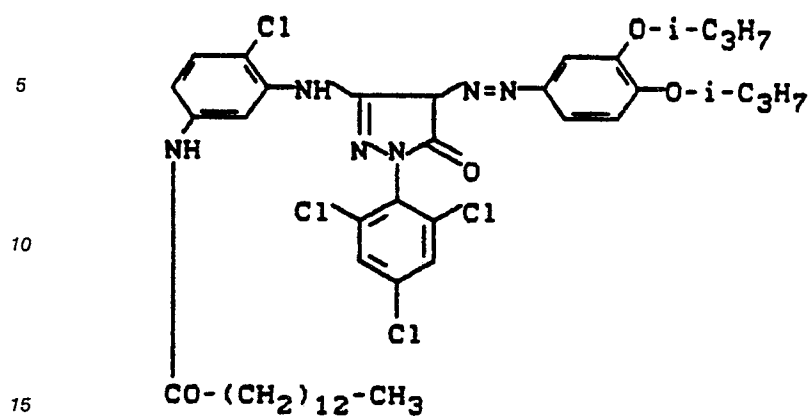


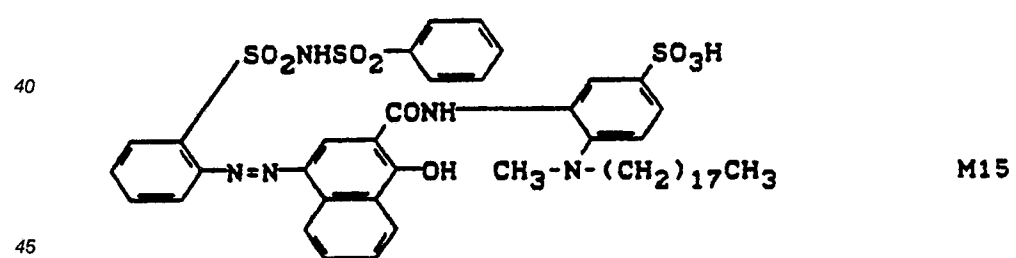
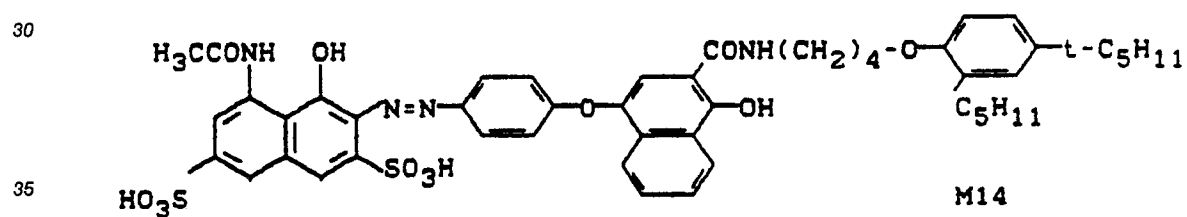
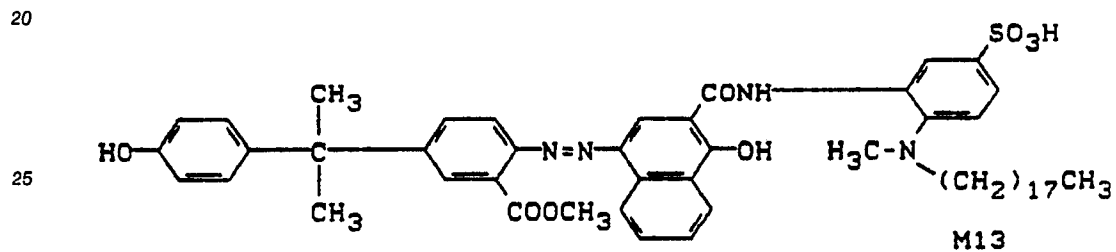
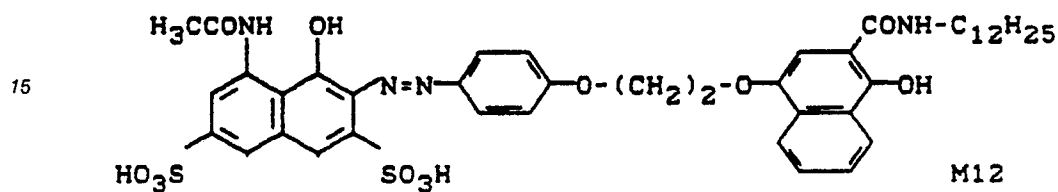
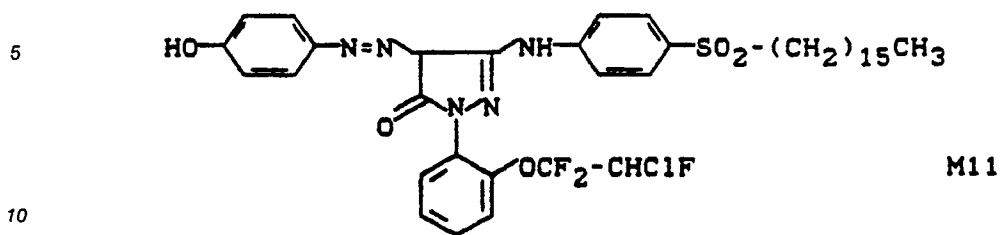
M2

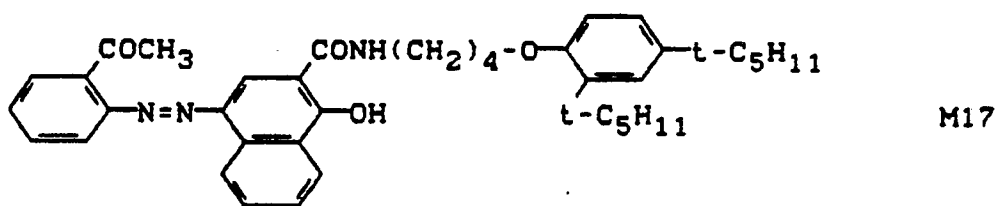
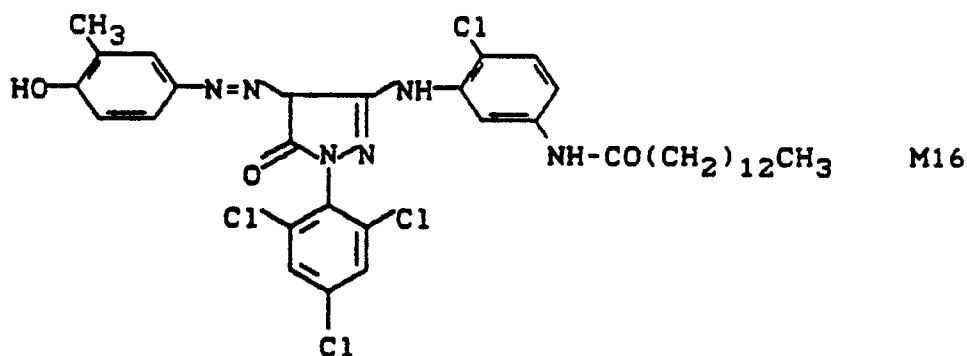


M3









DIR-Kuppler, die Entwicklungsinhibitoren vom Azoltyp, z.B. Triazole und Benzotriazole freisetzen, sind in DE-A-24 14 006, 26 10 546, 26 59 417, 27 54 281, 27 26 180, 36 26 219, 36 30 564, 36 36 824, 36 44 416 und 28 42 063 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 Farbentwickler 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-37 00 419 und US-A-4 707 436 beschrieben.

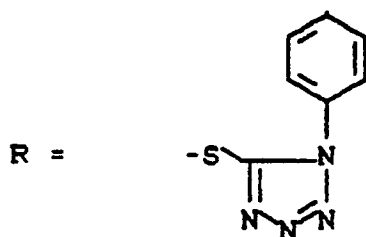
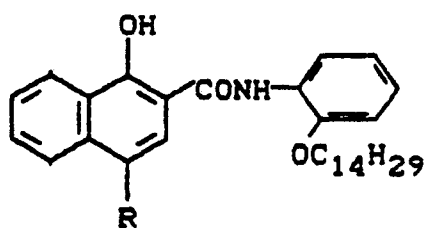
Die DIR-Kuppler können in einem mehrschichtigen fotografischen Material den unterschiedlichsten Schichten zugesetzt werden, z.B. auch lichtunempfindlichen oder Zwischenschichten. Vorzugsweise werden sie jedoch den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten zugesetzt, wobei die charakteristischen 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.

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-25 34 466, 32 09 110, 33 33 355, 34 10 616, 34 29 545, 34 41 823, in EP-A-89 834, 110 511, 118 087, 147 765 und in US-A-4 618 572 und 4 656 123 beschrieben.

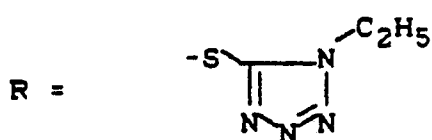
Als Beispiel für den Einsatz von BAR-Kuppler (Bleach Accelerator Releasing Coupler) wird auf EP-A-193 389 verwiesen.

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-35 06 805 eintritt.

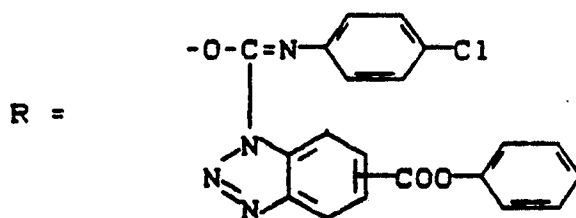
Beispiele für DIR-Kuppler sind:



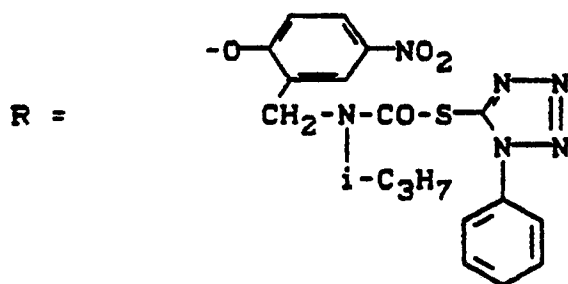
DIR 1



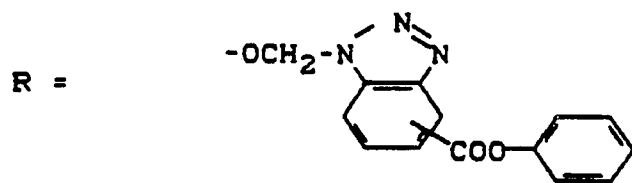
DIR 2



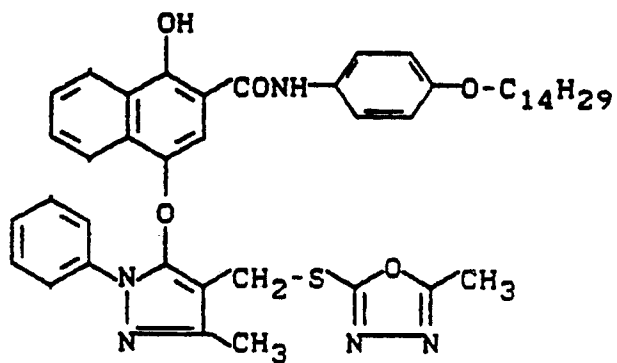
DIR 3



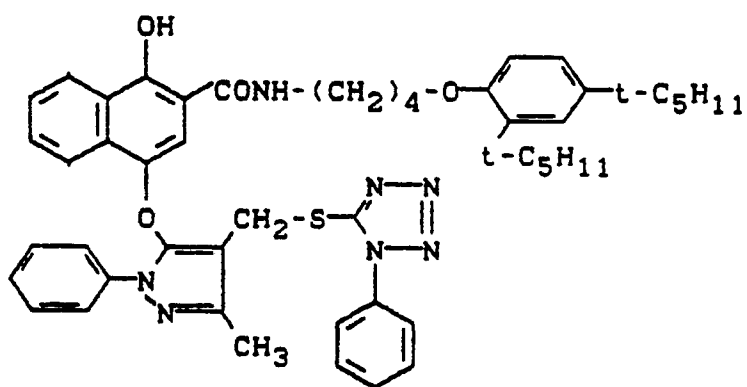
DIR 4



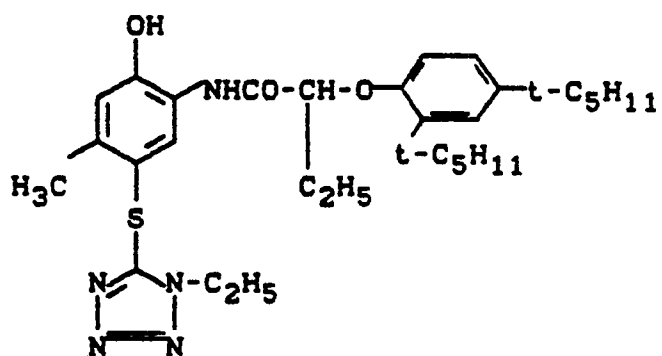
DIR 5



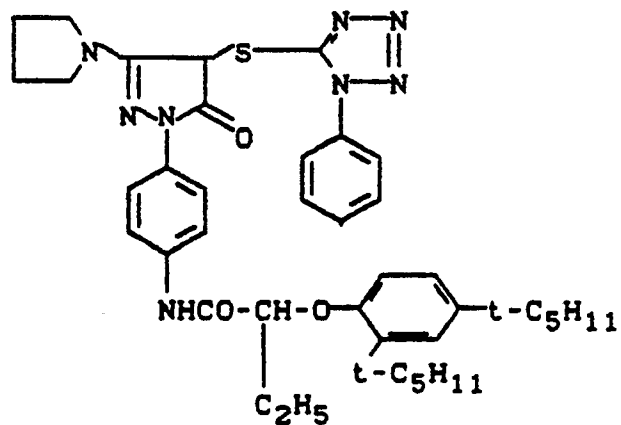
DIR 6



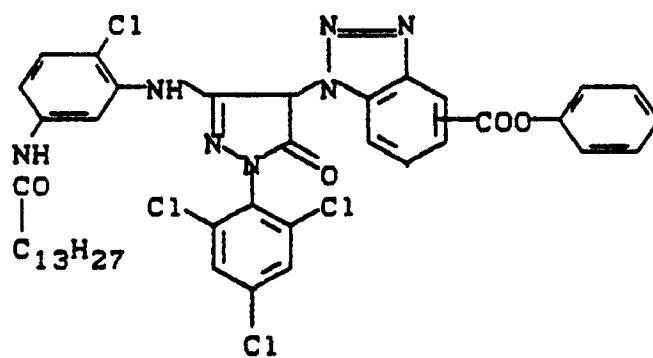
DIR 7



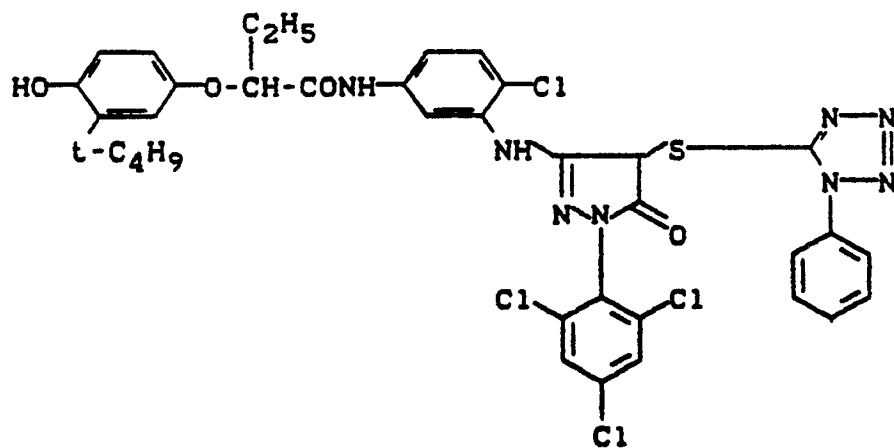
DIR 8



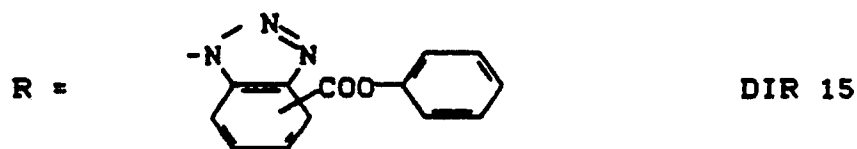
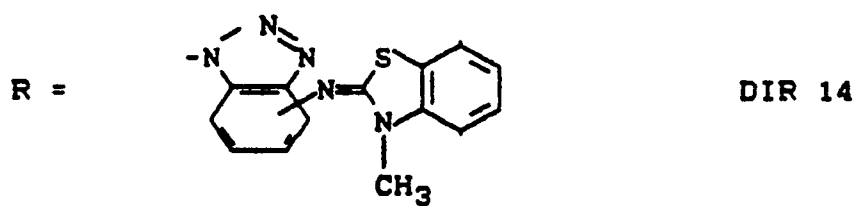
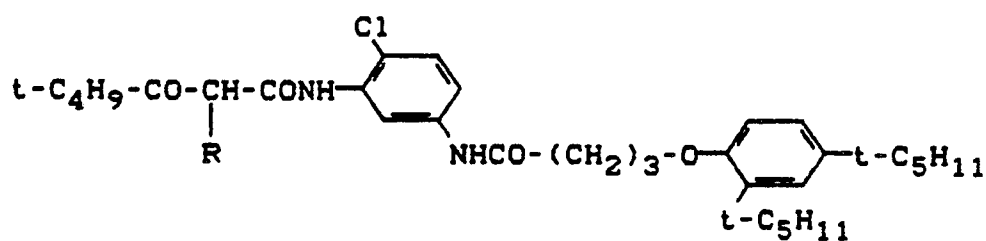
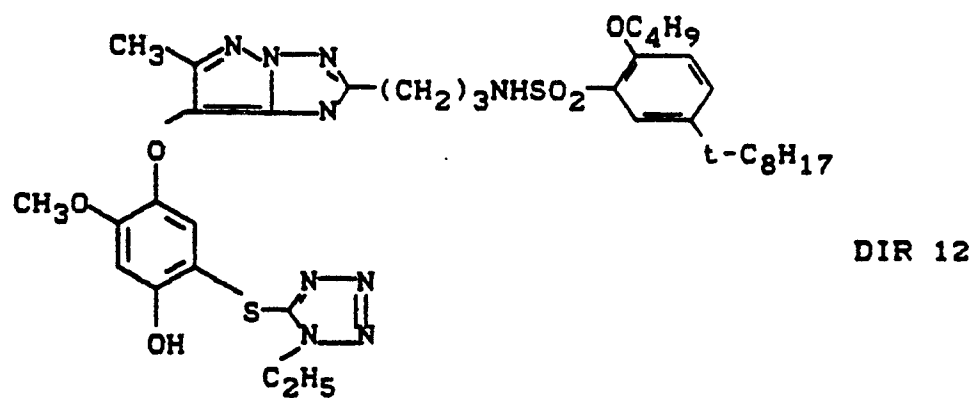
DIR 9

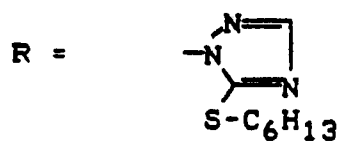


DIR 10

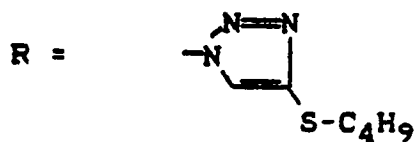


DIR 11

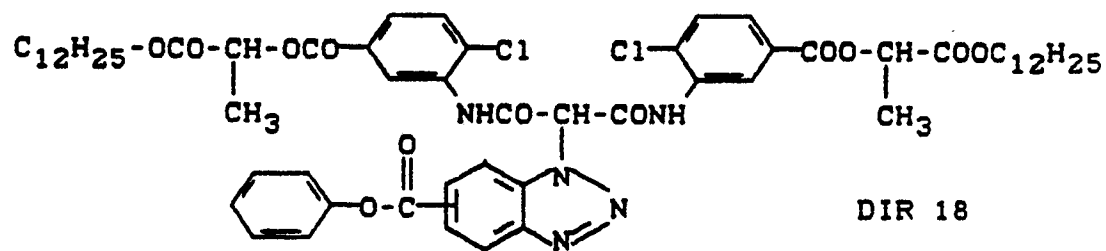




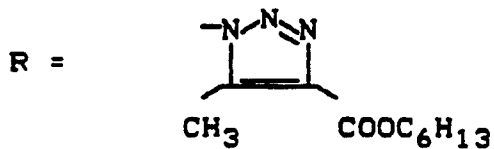
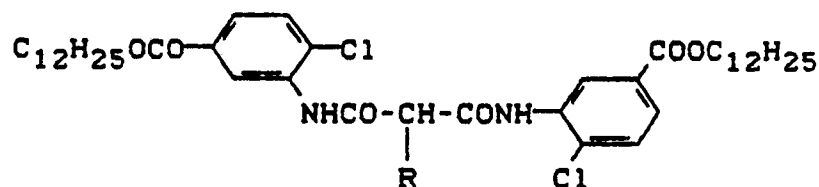
DIR 16



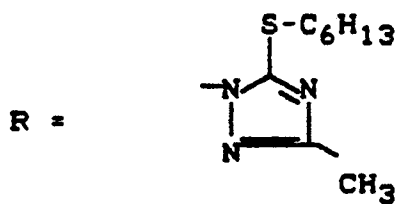
DIR 17



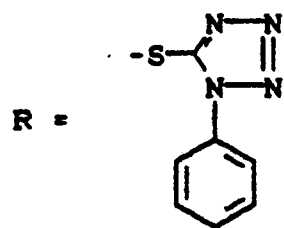
DIR 18



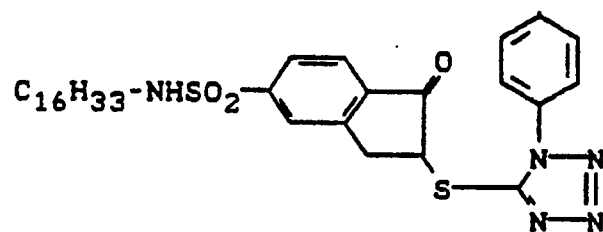
DIR 19



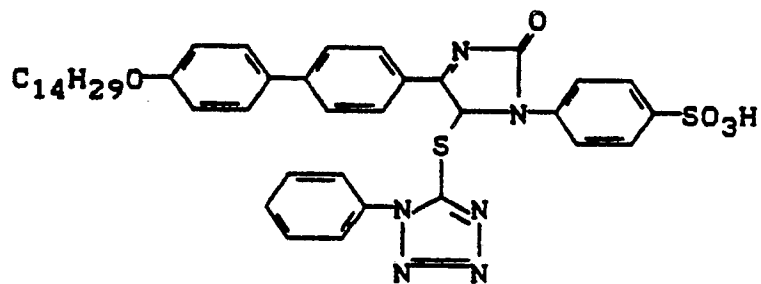
DIR 20



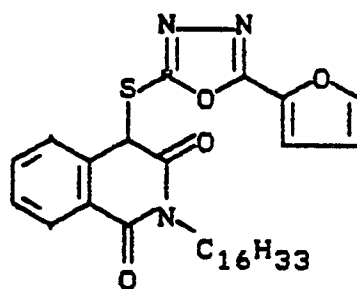
DIR 21



DIR 22



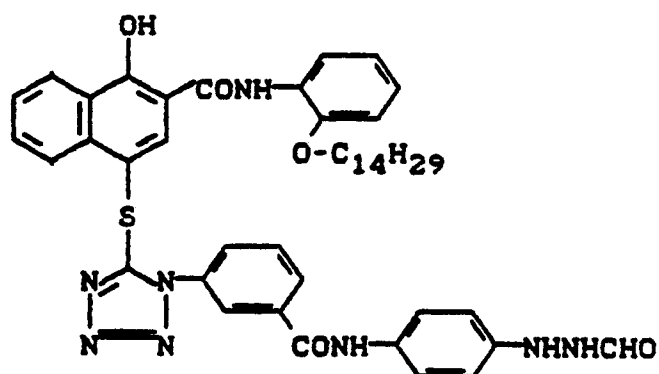
DIR 23



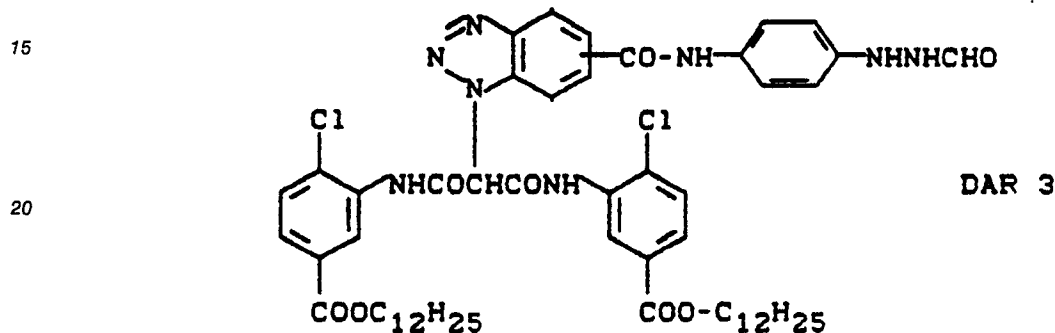
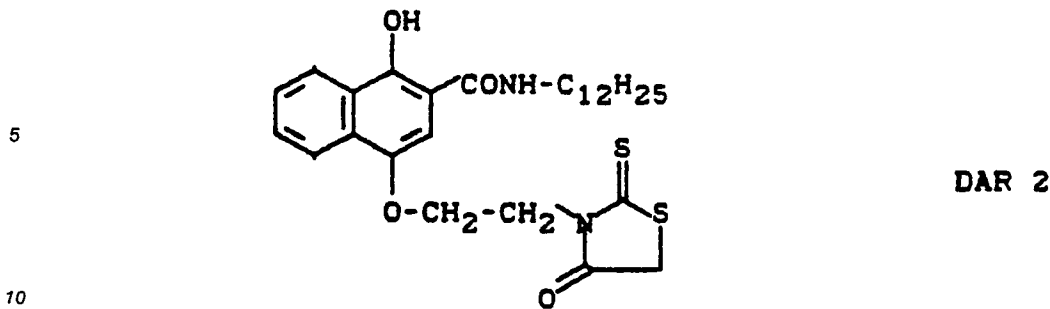
DIR 24

35

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-15 47 640).

Der abspaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, so daß bei der Reaktion mit Farbentwickleroxida-
tionsprodukten 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-31 45 640, 25 15 213, 24 47 079 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 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, soge-
nannten Ölbildnern, in die Gießlösung eingebracht werden. Entsprechende Methoden sind beispielsweise in
US-A-2 322 027, US-A-2 801 170, US-A-2 801 171 und EP-A-0 043 037 beschrieben.

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

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-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, Dioctylacelat, Glycerintributyrat, Iso-stearyllactat, Trioctylcitrat, N,N-Dibutyl-2-butoxy-5-tert.-octylanilin, Paraffin, Dodecylbenzol und Diisopropylnaphthalin.

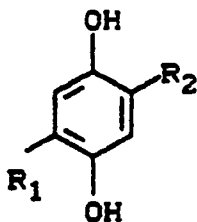
Jede der unterschiedlich sensibilisierten, lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Dabei sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger häufig näher angeordnet 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.

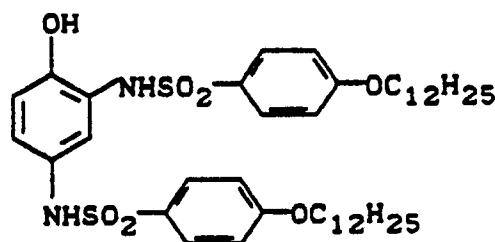
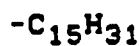
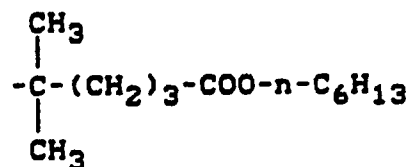
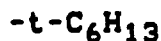
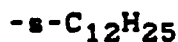
Bei geeignet geringer Eigenempfindlichkeit der grün-bzw. rotempfindlichen Schichten kann man unter Verzicht auf die Gelbfilterschicht andere Schichtanordnungen wählen, bei denen auf den Träger z.B. die blauempfindlichen, dann die rotempfindlichen und schließlich die grünempfindlichen Schichten folgen.

Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxida-tionsprodukten 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 (Dez. 1978), Kapitel VII, 17 842/1979, Seite 94-97 und 18.716/ 1979, Seite 650 sowie in EP-A-69 070, 98 072, 124 877, 125 522 und in US-A-463 226 beschrieben.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind:



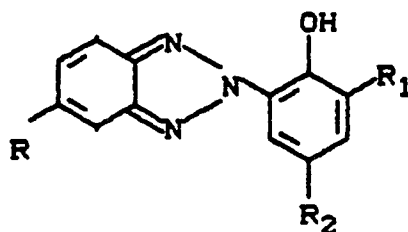


Liegen mehrere Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung vor, so können sich diese hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, insbesondere was Art und Menge der Silberhalogenidkörnchen betrifft, unterscheiden. Im allgemeinen wird die Teilschicht mit höherer Empfindlichkeit von Träger entfernter angeordnet 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-19 58 709, DE-A-25 30 645, DE-A-26 22 922).

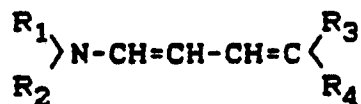
Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandshalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{Min} -Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilisierung sowie zur Verringerung des Farbschleiers,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

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

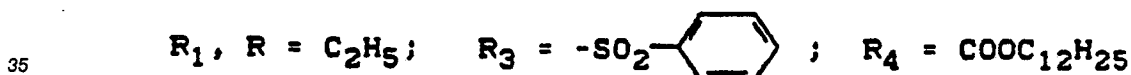
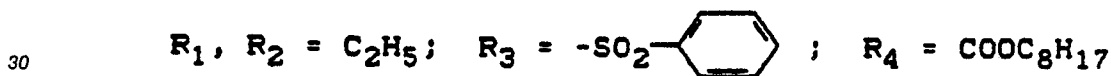
Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind



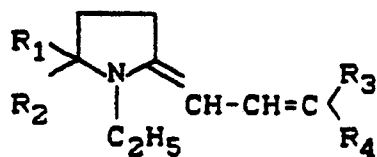
- 10 R, R₁ = H; R₂ = t-C₄H₉
 R = H; R₁, R₂ = t-C₄H₉
 R = H; R₁, R₂ = t-C₅H₁₁
 R = H; R₁ = s-C₄H₉; R₂ = t-C₄H₉
 R = Cl; R₁ = t-C₄H₉; R₂ = s-C₄H₉
 15 R = Cl; R₁, R₂ = t-C₄H₉
 R = Cl; R₁ = t-C₄H₉; R₂ = -CH₂-CH₂-COOC₈H₁₇
 R = H; R = i-C₁₂H₂₅; R₂ = CH₃
 R, R₁, R₂ = t-C₄H₉



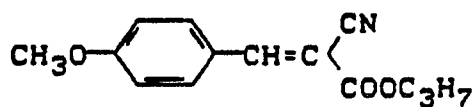
- 25 R₁, R₂ = n-C₆H₁₃; R₃, R₄ = CN



- R₁, R₂ = CH₂=CH-CH₂; R₃, R₄ = CN



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



- 55 Es können auch ultraviolett absorbierende Kuppler (wie Blaugrünkuppler des α -Naphtholtyps) und ultraviolett absorbierende Polymere verwendet werden. Diese Ultraviolett absorbentien können durch Beizen in einer speziellen Schicht fixiert sein.

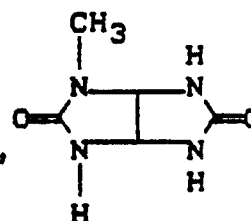
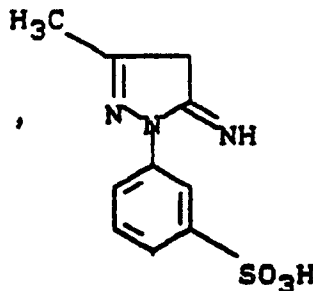
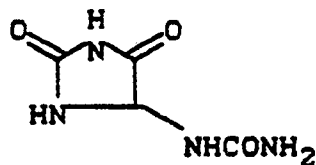
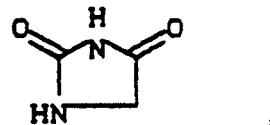
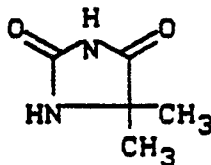
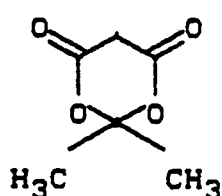
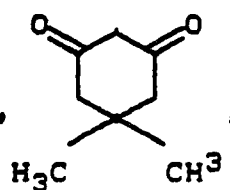
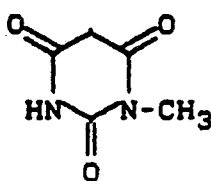
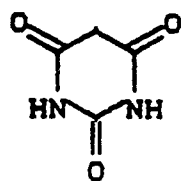
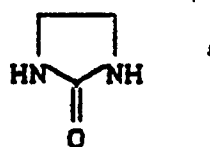
Für sichtbares Licht geeignete Filterfarbstoffe umfassen Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Styrylfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe und Azo farbstoffe. Von diesen Farbstoffen werden Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe und Merocyaninfarbstoffe besonders vorteilhaft verwendet.

Geeignete Weißtöner sind z.B. in Research Disclosure 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.

Geeignete Formalinfänger sind z.B.



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.

- 5 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
10 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:

15

20

25

30

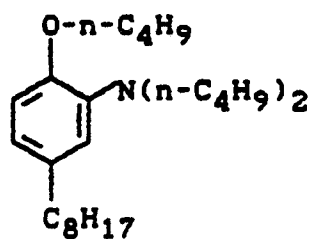
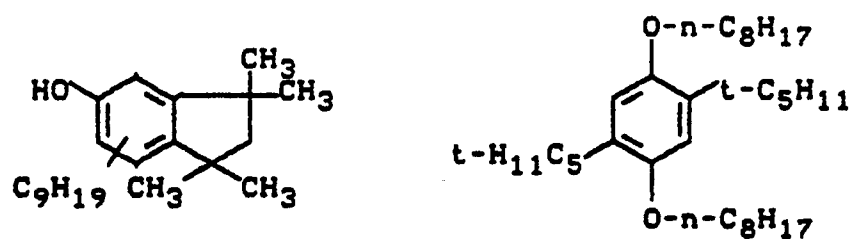
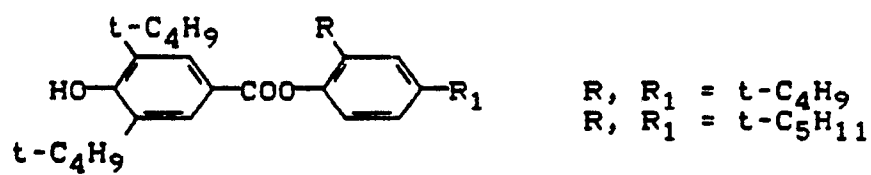
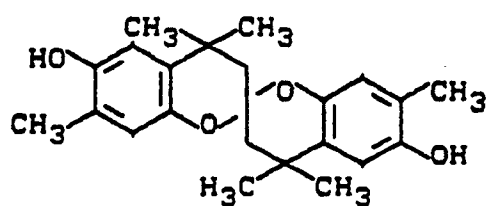
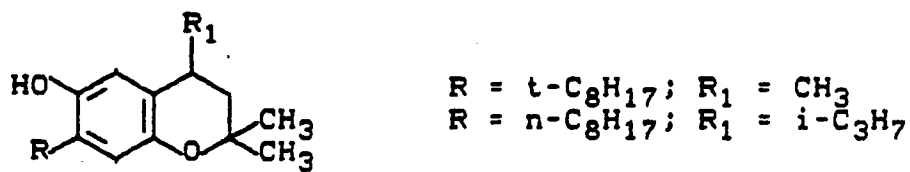
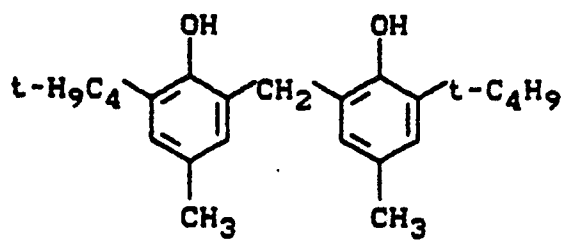
35

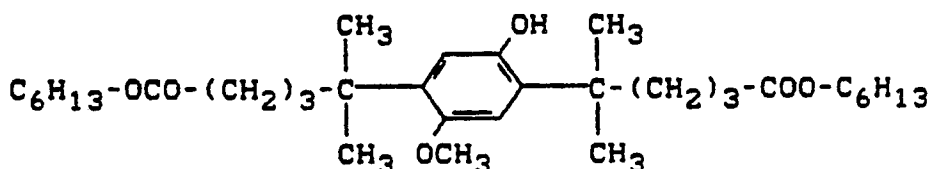
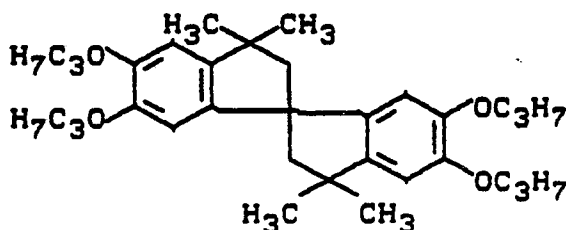
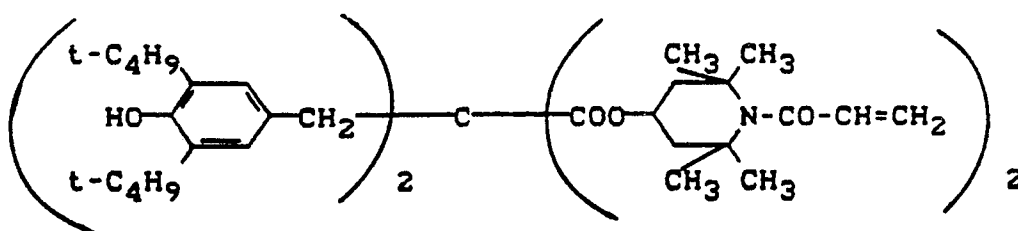
40

45

50

55





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-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-Sulfonyloximid-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); Halogen-carboxyaldehyde, wie Mucochlorsäure; Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Di-chlordioxan; und anorganische Härter, wie Chromalaun und Zirkonsulfat.

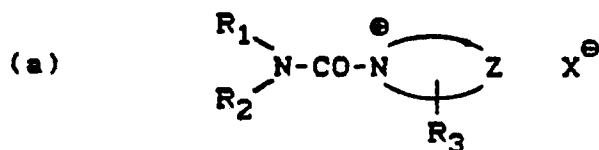
Die Härtung kann in bekannter Weise dadurch bewirkt werden, daß das Härtungsmittel der Gießlösung für die zu härtende Schicht zugesetzt wird, oder dadurch, daß die zu härtende Schicht mit einer Schicht überschichtet wird, die ein diffusionsfähiges Härtungsmittel enthält.

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.

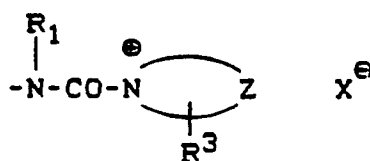
Geeignete Beispiele für Soforthärter sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formeln



worin

R₁ Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

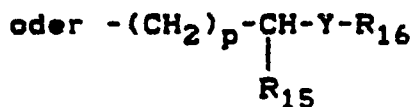
R₂ die gleiche Bedeutung wie R₁ hat oder Alkylen, Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel



verknüpft ist, oder

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

R₃ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, -NR₄-COR₅, (CH₂)_m-NR₈R₉, -(CH₂)_nCONR₁₃R₁₄



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

R₄, R₅, R₇, R₉, R₁₄, R₁₅, R₁₇, R₁₈, und R₁₉ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

R₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder NR₆R₇,

R₈ -COR₁₀

R₁₀ NR₁₁R₁₂

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

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

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

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

m eine Zahl 1 bis 3

n eine Zahl 0 bis 3

p eine Zahl 2 bis 3 und

Y O oder NR₁₇ bedeuten oder

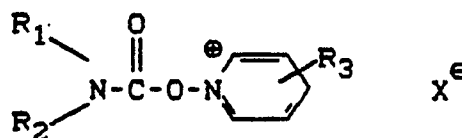
R₁₃ und R₁₄ gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome darstellen,

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

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;

(b)



5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

worin

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 Silberdeckkrafterhöhung 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 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-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.

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

Bei Farbumkehrmaterialien erfolgt zunächst eine Entwicklung mit einem Schwarz-Weiß-Entwickler, dessen Oxidationsprodukt nicht zur Reaktion mit den Farbkupplern befähigt ist. Es schließt sich eine diffuse Zweitbelichtung und dann Entwicklung mit einem Farbentwickler, Bleichen und Fixieren an.

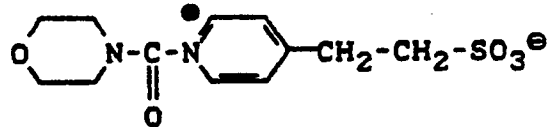
Beispiel 1

In diesem Beispiel werden die Vorteile der erfindungsgemäßen Antischleiermittel bei Einsatz in Farbumkehrmaterialien aufgezeigt.

Farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien für die Umkehrverarbeitung werden hergestellt, indem auf einen mit einer Haftschrift versehenen Schichtträger aus Cellulosetriacetat nacheinander die im folgenden aufgeführten Schichten aufgetragen werden.

Aufzeichnungsmaterial

1. Eine rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,5 μm , enthaltend pro kg 70 g Gelatine, 60 g Silber (davon 96 Mol-% in Form des Bromids und 4 Mol-% in Form des Iodids) und 55 g des Blaugrünkupplers BG 25.
Der Silberauftrag pro m^2 beträgt 2,5 g Silbernitrat.
2. Eine 2 gew.-%ige wäßrige Gelatinelösung mit einem Naßauftrag von 60 g/m^2 , enthaltend pro kg 4 g des in DE-A 23 04 319 beschriebenen polymeren Weißkupplers W-2.
3. Eine grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,45 μm , enthaltend pro kg 70 g Gelatine, 60 g Silber (davon 96 Mol-% in Form des Bromids und 4 Mol-% in Form des Iodids) und 60 g des Purpurkupplers PP 12.
Der Silberauftrag pro m^2 beträgt 2,8 g Silbernitrat.
4. Eine gelbe Silberdispersion, enthaltend pro kg die 1,8 g Silbernitrat entsprechende Menge Silber und 12 g Gelatine. Die Farbdichte der Gelbfilterschicht, gemessen hinter einem Blaufilter, beträgt 0,6; der Silberauftrag pro m^2 beträgt 0,2 g Silbernitrat.
5. Eine unsensibilisierte Silberhalogenidemulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,6 μm , enthaltend pro kg 70 g Gelatine, 60 g Silber (davon 95 Mol-% in Form des Bromids und 5 Mol-% in Form des Iodids) und 140 g des Gelbkupplers GB 2.
Der Silberauftrag pro m^2 beträgt 1,5 g Silbernitrat.
6. Eine 1 gew.-%ige Gelatinelösung mit einem Naßauftrag von 60 g pro m^2 .
7. Eine 1 gew.-%ige wäßrige Lösung des Härters H-1 mit einem Naßauftrag von 60 g pro m^2 .



H 1

Es wurde Proben des vorstehend beschriebenen fotografischen Umkehrmaterials hergestellt, wobei das Vergleichsmaterial Nr. 1 keine erfindungsgemäßen Antischleiermittel enthält. Den silberhalogenidhaltigen Gießlösungen der fotografischen Materialien 2 bis 7 sind bestimmte Mengen der erfindungsgemäßen Verbindungen zugesetzt.

Die auf diese Weise hergestellten Proben wurden unter einem Stufenkeil belichtet und einer Colorumkehrentwicklung unterzogen, wie beschrieben in "Manual for Processing Kodak Ektachrome Film Using Process E 7", Eastman Kodak Company, 1977 (vergl. Kodak Publikation Nr. Z-119).

In der nachfolgenden Tabelle 1 wurden folgende Daten für die Gelb-, Purpur- und Blaugrünschicht erfaßt.

Die dort genannten Meßparameter sind wie folgt definiert:

**FA = Farbausbeute: Maximaldichte
Silberauftrag**

γ^1 Anstieg der Gradationskurve zwischen den Punkten 0,2 über Schleier und dem Punkt der Gradationskurve, der bei 6,5 $\lg I \cdot t$ geringerer Belichtung resultiert

Empfindlichkeit: 1g $I \cdot t$ -Wert bei Dichte 1,0

γ^1/D_{max} : Normierung der Gradation bei unterschiedlichen Maximaldichten

Tabelle 1

Probe	Verbindung Nr.	Konz. mg/100g Ag NO ₃	Gelbschicht				Purpurschicht				Blaugrünschicht				
			FA	γ^1	Empf.	$\gamma^1/D_{\max}$	FA	γ^1	Empf.	$\gamma^1/D_{\max}$	FA	γ^1	Empf.	$\gamma^1/D_{\max}$	
1	-	-	2,37	2,90	2,85	0,82	1,4	2,37	2,55	0,6	1,43	2,12	2,61	0,58	Vergleich
2	A-3	250	2,51	3,19	2,72	0,85	1,68	2,85	2,39	0,61	1,5	2,59	2,59	0,69	Erfindung
3	A-4	150	2,44	2,98	2,68	0,82	1,64	3,52	2,38	0,77	1,48	2,31	2,60	0,62	Erfindung
4	A-5	300	2,66	3,66	2,61	0,92	1,9	3,79	2,39	0,71	1,65	2,72	2,51	0,66	Erfindung
5	A-21	200	2,66	3,61	2,48	0,90	1,63	3,8	2,27	0,83	1,81	3,24	2,49	0,72	Erfindung
6	A-23	300	2,47	2,96	2,61	0,83	1,76	5,03	2,19	1,02	1,5	3,75	2,29	1,0	Erfindung
7	A-24	1000	2,47	3,26	2,73	0,88	1,67	3,08	2,35	0,66	1,61	2,33	2,43	0,59	Erfindung

Die Meßwerte der Versuche zeigen ganz deutlich, daß bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen eine deutlich höhere Farbausbeute ohne gleichzeitige Verflachung der Gradation erreicht wird.

5

Beispiel 2

Eine hochempfindliche Silberbromidioidemulsion mit 5 Mol-% Iodid und einem Gelatine-Silber-Gewichtsverhältnis von 1,2 und einem Gehalt von 150 g Silbernitrat pro kg Emulsion wurde mit Schwefel- und Goldverbindungen zur optimalen Empfindlichkeit gereift.

Der Emulsionsansatz wurde in mehrere Teile geteilt und pro kg Emulsion wurden folgende Substanzen zugesetzt:

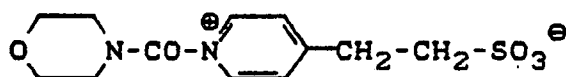
15

4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden 1 gew.-%ig, wäßrig-alkalische Lösung	1,5 g
Saponin 10 gew.-%ig, gelöst in Wasser	3,5 g

und die aus der folgenden Tabelle 2 ersichtlichen erfindungsgemäßen Substanzen (1 gew.-%ig gelöst in Methanol) in den angegebenen Mengen.

Die Emulsionen wurden anschließend auf einem Celluloseacetatträger vergossen und getrocknet (Auftrag 6,7 bis 7,0 g, berechnet als Silbernitrat pro m²). Auf die Emulsionsschicht wurde jeweils eine Schutzschicht, die ein Härtungsmittel der Formel

25



30

und ein Netzmittel enthielt, mit einer Auftragsdicke von 2 g Gelatine/m² und 340 mg Härtungsmittel/m² aufgetragen.

Die Proben wurden dann in einem Sensitometer hinter einem Graukeil belichtet und bei 20 °C 7 Minuten lang in einem Entwickler der folgenden Zusammensetzung entwickelt.

35

p-Methylaminophenol	3,5 g
Hydrochinon	3,5 g
Natriumsulfit	70,0 g
Natriumcarbonat	40,0 g
Kaliumbromid	2,0 g
Borax	7,0 g
mit Wasser aufgefüllt auf 1 l.	

40

45

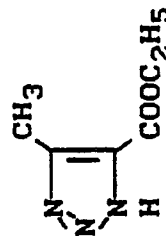
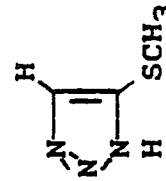
Anschließend wurden die Proben in üblicher Weise in einem sauren Fixierbad fixiert und gewässert. In der folgenden Tabelle 2 sind die Ergebnisse der sensitometrischen Prüfung zusammengestellt. Es ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Substanzen den Schleier vermindern und daher als Antischleiermittel geeignet sind, auch wenn das Material bei höherer Temperatur oder Feuchtigkeit gelagert wird.

50

55

Tabelle 2

Verbindung	Menge Mol/Mol Ag	E _F	S _F	E _H	S _H	E _T	S _T
Kontrolle	-	30,4	0,24	29,5	0,23	28,5	0,13
Vergleich I	1,7·10 ⁻⁴	29,9	0,22	28,7	0,23	28,1	0,12
"	3,4·10 ⁻⁴	29,5	0,24	28,8	0,18	27,2	0,12
Vergleich II	1,7·10 ⁻⁴	29,9	0,22	28,9	0,27	27,9	0,13
"	3,4·10 ⁻⁴	29,8	0,19	28,3	0,23	27,6	0,12
A-1	1,7·10 ⁻⁴	30,2	0,19	29,1	0,18	28,1	0,12
A-1	3,4·10 ⁻⁴	29,6	0,18	28,9	0,17	27,4	0,10
A-2	1,7·10 ⁻⁴	30,3	0,19	29,1	-	27,6	0,10
A-2	3,4·10 ⁻⁴	29,4	0,17	28,7	0,16	28,2	0,09
A-3	1,7·10 ⁻⁴	30,3	0,19	29,0	0,17	27,9	0,09
A-3	3,4·10 ⁻⁴	30,5	0,13	29,1	0,13	27,5	0,08

Vergleichsverbindung I:Vergleichsverbindung II:

E_F = Empfindlichkeit der Frischprobe
 S_F = Schleier der Frischprobe
 E_H = Empfindlichkeit der Probe nach Lagerung (3 Tage, 60°C/34% rel. Feuchte)
 S_H = Schleier der Probe nach Lagerung (3 Tage, 60°C/34% rel. Feuchte)
 E_T = Empfindlichkeit der Probe nach Lagerung (3 Tage, 35°C/90% rel. Feuchte)
 S_T = Schleier der Probe nach Lagerung (3 Tage, 35°C/90% rel. Feuchte)

Beispiel 3

Zu 1 kg einer grünsensibilisierten Silberbromidiodid-Emulsion mit einem Silber (berechnet als Silberni-

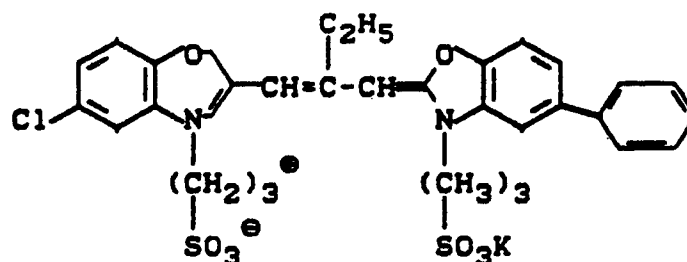
trat)/Gelatinegewichtsverhältnis von 1:0,4 und einem Gehalt von 0,91 Mol Silberhalogenid pro kg Emulsion mit 5 Mol-% Iodid wurden 1,2 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden in wäßrig-alkalischer Lösung zugesetzt und die so erhaltene Emulsion in mehrere gleiche Teile geteilt und den einzelnen Proben die aus der folgenden Tabelle 3 ersichtlichen erfindungsgemäßen Verbindungen in Methanol gelöst in den angegebenen Mengen zugesetzt. Vor dem Beugß wurden der Emulsion pro kg zugesetzt:

75g einer 5 gew.-%igen Gelatinelösung;

109 g einer 11,1 gew.-%igen Kupplerdispersion des Pupurkupplers PP 13

sowie Netzmittel in wäßriger Lösung und 1.180 ml Wasser.

Als Sensibilisator wurde der Farbstoff der Formel



in Mengen von $2,4 \cdot 10^{-4}$ Mol/Mol Ag zugesetzt.

Die Emulsionen wurden auf die aus einer Silberdispersion bestehende Lichthofschuttschicht eines Celluloseacetatträgers mit einem Silberauftrag entsprechend 2,2 bis 2,3 g AgNO_3/m^2 vergossen.

Auf die Emulsionsschicht wurde jeweils eine Härtungsschicht wie in Beispiel 2 aufgetragen.

Die Proben wurden einer Frisch- und einer Heizschrankprüfung von 3 Tagen bei 60°C und 34 % rel. Luftfeuchtigkeit und einer Tropenschrankprüfung von 3 Tagen bei 35°C und 90 % rel. Luftfeuchtigkeit unterzogen.

Die Proben wurden dann in einem Sensitometer hinter einem Stufenkeil belichtet und in dem folgenden Entwickler bei 38°C 3 1/4 Minuten entwickelt.

Entwickler	
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure- Na_2 -salz	2 g
Ethylendiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure	2 g
Kaliumcarbonat	34,1 g
Natriumhydrogencarbonat	1,55 g
Natriumdisulfit	0,28 g
Natriumsulfit	3,46 g
Kaliumbromid	1,34 g
Hydroxylaminsulfat	2,4 g
4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-(β -hydroxyethyl)-anilin	4,7 g
mit Wasser auf 1 l auffüllen.	

Die weitere Verarbeitung umfaßt die folgenden Bäder:

Stoppbad 1 Minute bei 38°C ;

Bleichbad 3 1/4 Minuten bei 38°C ;

Wässern 3 1/2 Minuten bei 38°C ;

Fixierbad 3 1/4 Minuten bei 38°C ;

Wässern 5 Minuten bei 38°C .

Die verwendeten Stopp-, Bleich- und Fixierbäder entsprechen den üblicherweise verwendeten (British Journal of Photography, 1974, Seiten 597 und 598).

Die erhaltenen Ergebnisse sind aus Tabelle 3 ersichtlich.

Die erfindungsgemäßen Substanzen vermindern den hohen Schleier ohne die Empfindlichkeit und die Gradation wesentlich zu vermindern und verbessern die Lagerstabilität des fotografischen Materials.

Im Gegensatz dazu ergeben die bekannten Triazolverbindungen I und II (identisch mit denen aus Beispiel 2) geringere Schleierminderung.

Tabelle 3

Verbindung	Menge Mol/Mol Ag	E _F	S _F	E _H	S _H	E _T	S _T
Kontrolle	-	33,9	0,34	33,9	0,26	33,4	0,24
Vergleich I	6,8·10 ⁻⁴	34,2	0,35	34,0	0,27	33,8	0,25
"	13,6·10 ⁻⁴	34,3	0,37	34,2	0,28	32,8	0,25
Vergleich II	1,7·10 ⁻⁴	34,3	0,34	34,2	0,26	33,4	0,22
"	3,4·10 ⁻⁴	34,2	0,39	34,1	0,24	33,6	0,22
A-1	1,7·10 ⁻⁴	34,1	0,32	34,2	0,24	33,7	0,22
A-1	3,4·10 ⁻⁴	34,2	0,29	34,1	0,18	35,5	0,20
A-1	6,8·10 ⁻⁴	33,8	0,23	33,5	0,19	32,5	0,18
A-1	13,6·10 ⁻⁴	33,2	0,17	33,5	0,18	32,7	0,18
A-2	1,7·10 ⁻⁴	34,4	0,33	34,2	0,21	32,9	-
A-2	3,4·10 ⁻⁴	34,1	0,30	-	0,21	32,7	0,22
A-2	6,8·10 ⁻⁴	33,4	0,20	33,3	0,17	32,7	0,20
A-2	13,6·10 ⁻⁴	-	0,13	32,9	0,13	32,8	0,18
A-3	1,7·10 ⁻⁴	34,3	0,30	34,1	0,21	33,9	0,24
A-3	3,4·10 ⁻⁴	34,2	0,28	34,4	0,22	33,8	0,21
A-3	6,8·10 ⁻⁴	33,8	0,27	34,1	0,23	33,4	0,19
A-3	13,6·10 ⁻⁴	33,4	0,25	33,4	0,22	32,9	0,20
A-16	3,4·10 ⁻⁴	33,5	0,27	33,4	0,20	33,4	0,20
A-16	6,8·10 ⁻⁴	33,1	0,25	33,1	0,18	32,9	0,22
A-16	13,6·10 ⁻⁴	32,8	0,19	37,7	0,14	32,6	0,18
A-17	3,4·10 ⁻⁴	33,6	0,33	33,6	0,25	33,3	0,23
A-17	6,8·10 ⁻⁴	33,4	0,29	35,5	0,25	33,6	-

Tabelle 3 (Fortsetzung)

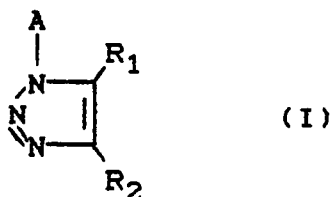
Verbindung	Menge Mol/Mol Ag	E _F	S _F	E _H	S _H	E _T	S _T
A-17	13,6·10 ⁻⁴	33,1	0,20	33,2	0,14	33,3	0,22
A-18	2·10 ⁻⁴	33,5	0,32	33,6	0,25	33,9	0,22
A-18	4·10 ⁻⁴	33,3	0,30	33,3	0,24	33,7	0,22
A-18	8·10 ⁻⁴	33,1	0,25	33,0	0,20	33,9	0,23
A-19	2·10 ⁻⁴	33,3	0,32	33,5	0,24	33,3	0,22
A-19	4·10 ⁻⁴	33,1	0,27	33,0	0,20	33,6	0,20
A-19	8·10 ⁻⁴	32,9	0,17	33,1	0,13	33,4	0,21
A-20	2·10 ⁻⁴	33,4	0,28	33,5	0,21	33,4	0,21
A-20	4·10 ⁻⁴	33,5	0,25	33,3	0,18	33,3	0,22
A-20	8·10 ⁻⁴	33,2	0,16	33,1	0,12	33,3	0,21
A-21	2·10 ⁻⁴	33,6	0,33	33,6	0,25	33,4	0,22
A-21	4·10 ⁻⁴	33,5	0,28	33,1	0,21	33,3	0,21
A-21	8·10 ⁻⁴	33,1	0,21	32,8	0,14	33,2	0,20
A-22	2·10 ⁻⁴	33,5	0,29	33,5	0,22	33,2	0,21
A-22	4·10 ⁻⁴	33,7	0,23	33,6	0,19	32,9	0,20
A-22	8·10 ⁻⁴	33,2	0,16	32,9	0,12	33,0	0,21
A-23	2·10 ⁻⁴	33,6	0,32	33,4	0,26	33,6	0,21
A-23	4·10 ⁻⁴	33,7	0,31	32,8	0,24	33,7	0,20
A-23	6·10 ⁻⁴	33,3	0,28	33,1	0,22	33,1	0,19

E_F = Empfindlichkeit der FrischprobeS_F = Schleier der FrischprobeE_H = Empfindlichkeit der Probe nach Lagerung (3 Tage, 60°C/34% rel. Feuchte)S_H = Schleier der Probe nach Lagerung (3 Tage, 60°C/34% rel. Feuchte)E_T = Empfindlichkeit der Probe nach Lagerung (3 Tage, 35°C/90% rel. Feuchte)S_T = Schleier der Probe nach Lagerung (3 Tage, 35°C/90% rel. Feuchte)

Ansprüche

1. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und mindestens einer darauf angeord-

neten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die wenigstens eine Silberhalogenidemulsionsschicht ein Antischleiermittel der Formel (I)



enthält, worin

A H, Kation eines Metallatoms oder eines Nichtmetallrestes, Gruppe mit kovalenter Bindung zu dem Stickstoffatom des Triazols, die erst bei der Verarbeitung des Materials unter Freisetzung des Triazols

15 gespalten wird,

R₁ H, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₉-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₀-Aryl, SR₃

R₂ H, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₉-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₅-C₁₀-Heteroaryl, Cl, Br, -COOR₃, -COR₃, -OCOR₃,

R₃ gegebenenfalls substituiertes C₁-C₉-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₅-C₁₀-Heteroaryl,

20 bedeuten und wobei die Summe der in den Resten R₁, R₂ und R₃ enthaltenen Kohlenstoffatome gleich oder größer 5 ist, falls R₂ eine Carbonestergruppe darstellt.

2. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Silberhalogenidemulsionsschicht ein Antischleiermittel der Formel (1) in einer Menge von 10⁻⁵ bis 10⁻² Mol pro Mol Silberhalogenid enthält.

25 3. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und mindestens drei darauf angeordneten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit, denen ein Gelbkuppler, ein Purpurkuppler und ein Blaugrünkuppler jeweils spektral zugeordnet ist, handelt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-4 049 458 (I. BOIE et al.) * Spalte 1, Zeile 44 - Spalte 2, Zeile 37; Spalte 17, Strukturformeln 40,41,42; Spalte 19, Zeilen 3-12; Spalte 24, Zeilen 34-40; Anspruch 1 * ---	1	G 03 C 1/34
Y	US-A-3 157 509 (J.E. JONES et al.) * Insgesamt * ---	1-3	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 13, Nr. 19 (P-814)[3367], 18. Januari 1989; & JP-A-63 223 635 (KONICA CORP) 19-09-1988 * Zusammenfassung * ---	1-3	
Y	US-A-2 353 754 (W.D. PETERSON) * Seite 1, Spalte 1, Zeile 50 - Spalte 2, Zeile 33; Seite 4, Spalte 1, Zeile 70 - Spalte 2, Zeile 5; Anspruch 12 * ---	1-3	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 64, Nr. 8, August 1968, Seite 2937, Zusammenfassung Nr. 32024b, Columbus, Ohio, US; B.M. IVANOV et al.: "Silver halide photographic emulsions", & IZOBRET., PROM. OBRAZTSY, TOVARNYE ZNAKI 1968, 45 (9), 139 * Zusammenfassung * -----	1-3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) G 03 C C 07 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-01-1990	Prüfer BOLGER W.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			