

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89123876.8**

51 Int. Cl.⁵: **G03C 1/34**

22 Anmeldetag: **23.12.89**

30 Priorität: **07.01.89 DE 3900265**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.07.90 Patentblatt 90/29

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

D-5090 Leverkusen 1(DE)

72 Erfinder: **Becker, Manfred, Dr.**
Max-Beckmann-Strasse 94
D-5090 Leverkusen(DE)
Erfinder: **Kampfer, Helmut, Dr.**
Roggendorfstrasse 63
D-5000 Köln 80(DE)

54 **Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial.**

57 Lichtempfindliches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial mit einem Träger und mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, bei dem die Silberhalogenidemulsionsschicht sowohl wenigstens eine heterocyclische Mercaptoverbindung als auch mindestens eine farblose Thiazolium-, Selenazolium- oder Tellurazoliumverbindung enthält, zeichnet sich durch ausgezeichnete Latentbildstabilisierung aus, ohne daß der Schleier ansteigt oder die Empfindlichkeit sinkt.

EP 0 377 889 A1

Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial mit verbesserter Latentbildstabilisierung.

Bei der Belichtung eines photographischen Silberhalogenidmaterials entsteht ein sogenanntes Latentbild, das erst durch die Entwicklung zum eigentlichen Silberbild entwickelt wird. Dieses Latentbild wird geschädigt, wenn zwischen Belichtung und Entwicklung längere Zeiträume liegen, und muß daher durch Zusatz

von Latentbildstabilisatoren zum photographischen Material vor Abbau geschützt werden.

Es sind schon eine Reihe von Latentbildstabilisatoren vorgeschlagen worden, z. B. DE 2 325 039, 2 335 093, 2 304 322, 3 308 203, GB 1 308 777, 1 458 197, US 4 334 014, 4 378 426, JA 50/94918, 57/100 424 und JP 116 167.

Diese Latentbildstabilisatoren haben den Nachteil, daß sie je nach der pro Mol Silberhalogenid zugesetzten Menge und je nach pH und pAg der Emulsionsschicht bei der Lagerung der belichteten Emulsion entweder den Rückgang des latenten Bildes nur ungenügend verlangsamen oder aber bewirken, daß zwar das latente Bild in befriedigendem Maße stabilisiert wird, der Schleier der photographischen Emulsion bei der Lagerung jedoch in erhöhtem Maße ansteigt.

Es ist bekannt, den durch diese Latentbildstabilisatoren verursachten Schleieranstieg durch erhöhte Mengen von Antischleiermitteln wie 5-Methyl-benzotriazol, 1-Phenyl-5-mercapto-tetrazol, Benzimidazol, 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiodiazol, usw. zu hemmen, ohne dabei die Latentbildstabilisierung aufzuheben.

Nachteilig ist bei dieser Methode der Latentbildstabilisierung jedoch, daß die Antischleiermittel in Mengen angesetzt werden müssen, die die Empfindlichkeit der Emulsion deutlich erniedrigen.

Es ist ferner bekannt, Emulsionen herzustellen, deren Latentbild sich bei praktisch vorkommenden Lagerbedingungen verstärkt und nicht abschwächt, d. h. die Empfindlichkeit dieser Emulsionen steigt nach der Belichtung eine Zeit lang bis zu einem Grenzwert an, bevor sie nach und nach wieder zurückgeht. Bei derartigen Emulsionen werden durch die Belichtung neben den Latentbildkeimen noch Subkeime gebildet, die bei der Lagerung zu entwickelbaren Latentbildkeimen agglomerieren und so die Zahl der entwickelbaren Emulsionskörner erhöhen, wodurch der durch die Korrosion von Latentbildkeimen entstehende Empfindlichkeitsverlust eine Zeit lang nicht nur ausgeglichen, sondern sogar überkompensiert wird.

Solche Emulsionen haben aber notwendigerweise ein ungünstiges Empfindlichkeits-Körnigkeits-Verhältnis, da für die Bildung der Subkeime zusätzliche Lichtquanten verbraucht werden. Emulsionen mit möglichst geringem Quantenbedarf und entsprechend gutem Empfindlichkeits-Körnigkeits-Verhältnis bilden bei der Belichtung nur Latentbildkeime, keine Subkeime, sodaß bei Lagerung der belichteten Emulsion die Empfindlichkeit nur Zurückgehen kann und Maßnahmen ergriffen werden müssen, die die Korrosionsgeschwindigkeit der Latentbildkeime hinreichend verlangsamen.

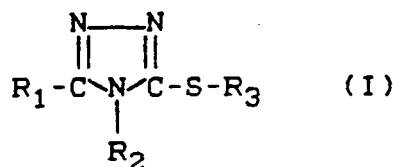
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, Maßnahmen zu finden, die die Latentbildkeime vor Korrosion schützen und die Empfindlichkeit möglichst wenig erniedrigen, ohne einen unbrauchbar hohen Schleieranstieg bei Lagerung hervorzurufen.

Es wurde nun gefunden, daß eine Latentbildstabilisierung der gewünschten Art sich dadurch erzielen läßt, daß für die Latentbildstabilisierung mindestens eine heterocyclische Mercaptoverbindung und mindestens eine farblose Thiazolium-, Selenazolium- oder Tellurazoliumverbindung eingesetzt werden. Unter farblosen Thiazolium-, Selenazolium- oder Tellurazoliumverbindungen werden solche verstanden, die in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel gelöst kein Absorptionsmaximum im Bereich von 400 bis 700 nm besitzen.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein lichtempfindliches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial mit einem Träger und mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionsschicht sowohl wenigstens eine heterocyclische Mercaptoverbindung als auch mindestens eine Thiazolium-, Selenazolium oder Tellurazoliumverbindung enthält.

Für die erfindungsgemäße Latentbildstabilisierung haben sich die nachfolgend beschriebenen Verbindungsklassen als besonders geeignet erwiesen.

Besonders geeignete heterocyclische Mercaptoverbindungen entsprechend der Formel (I)



worin

- R₁ Wasserstoff; eine Alkylgruppe mit bis zu 9 C-Atomen, die substituiert sein kann, beispielsweise durch Chlor, Brom, Fluor, Cyan, Hydroxy, Alkoxy wie Methoxy, Alkylthio, Carboxy, Alkoxycarbonyl, Carbonamido; eine Arylgruppe wie Phenyl; eine Aralkylgruppe wie Benzyl; eine Cycloalkylgruppe wie Cyclohexyl; oder
- 5 eine heterocyclische Gruppe wie Furyl, Thienyl, Pyridyl;
- R₂ Wasserstoff; Alkyl, das substituiert oder unsubstituiert sein kann; Alkenyl wie Allyl; Aryl wie Phenyl; oder eine Aminogruppe - NR₄R₅
- R₃ Wasserstoff oder eine bei der Entwicklung abspaltbare Gruppe wie -COR₉ oder -COOR₁₀;
- R₄, R₅ R₁ oder eine Gruppe -COR₆, -CONHR₇ oder -COOR₈;
- 10 R₆ Alkyl- oder Cycloalkylgruppe mit bis zu acht C-Atomen, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, beispielsweise Methyl, Butyl, Cyclohexyl, Methoxymethyl, Methylmercaptomethyl; Allyl; Benzyl; Aryl wie Phenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Sulfonphenyl;
- R₇ Wasserstoff oder R₆;
- R₈, R₉, R₁₀ Alkyl- oder Cycloalkylgruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, mit bis zu 8 C-
- 15 Atomen wie Methyl, Ethyl, Isopropyl; Aryl wie Phenyl bedeuten.

20

25

30

35

40

45

50

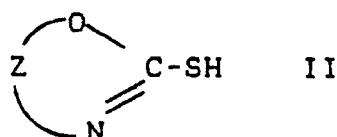
55

Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:

	Verbindung	R ₁	R ₂	R ₃
5	I-1	CH ₃	CH ₃	H
	I-2	CH ₃	Phenyl	H
10	I-3	CH ₃	Allyl	H
	I-4	H	Allyl	H
15	I-5	C ₂ H ₅	Allyl	H
	I-6	Benzyl	Phenyl	H
	I-7	Phenoxymethyl	Phenyl	H
20	I-8	2-Pyridyl	H	H
	I-9	4-Pyridyl	CH ₃	H
25	I-10	CF ₃	CH ₃	H
	I-11	C(CH ₃) ₃	CH ₃	H
	I-12	2-Furyl	H	H
30	I-13	CH ₃	CH ₂ -COOC ₂ H ₅	H
	I-14	Phenyl	CH ₂ -COOC ₂ H ₅	H
35	I-15	CH ₂ -COOC ₂ H ₅	H	H
	I-16	CH ₂ -COOH	H	H
40	I-17	CH ₃	CH ₂ -CO-N 	H
	I-18	CH ₃	CH ₂ -COOH	H
45	I-19	2-Furyl	CH ₃	H
	I-20	COOH	CH ₃	H
50	I-21	CH ₂ OH	CH ₃	H

	I-22	$\text{CH}_2\text{-OCOCH}_3$	CH_3	H
5	I-23	$\text{CH}_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$	CH_3	H
	I-24	C_2H_5	NH_2	H
	I-25	H	NH-CO-NH-CH_3	H
10	I-26	H	NH-COCH_3	H
	I-27	CH_3	NH-COCH_3	H
15	I-28	CH_3	$\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	H
	I-29	Phenyl	$\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	H
	I-30	H	Cyclohexylureido	H
20	I-31	Benzyl	NH_2	H
	I-32	4-Chlor-phenyl	NH_2	H
25	I-33	CH_3	4-Sulfoanilino	H
	I-34	CH_3	NH_2	H
	I-35	H	2-Sulfobenzoylamino	H
30	I-36	CH_3	$\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CO-NH}$	H
	I-37	CH_2OH	NH_2	H
35	I-38	CH_3	NHCOCH_3	COCH_3
	I-39	Cyclohexyl	NH_2	H
40	I-40	CH_3	$\text{N-COOC}_2\text{H}_5$ CO-CH_3	COOC_2H_5
45	I-41	CH_3	$\text{N-COOC}_4\text{H}_9$ COCH_3	COOC_4H_9
50	I-42	H	$\text{NH-COOC}_4\text{H}_9$	COOC_4H_9
	I-43	H	$\text{N-COOC}_2\text{H}_5$ COOC_2H_5	$\text{COO-C}_2\text{H}_5$
55	I-44	CH_3	N-COCH_3 COCH_3	COCH_3

Weitere besonders geeignete heterocyclische Mercaptoverbindungen entsprechen der Formel II



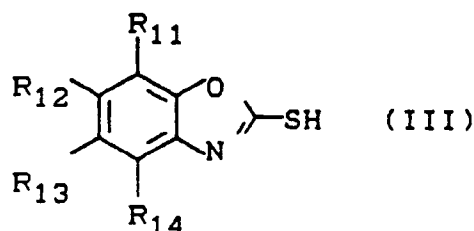
10 worin Z die restlichen Glieder zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten Benzoxazol-, Naphthoxazol-, Naphthoxazin- oder phenyl-substituierten Oxazolringes, der im aromatischen Teil wenigstens eine saure Gruppe enthält, bedeutet.

Beispiele für derartige Ringsysteme sind Oxazol, Benzoxazol, Naphth[1,2:d]oxazol, Naphth[2,3:d]oxazol, Naphth[2,1:d]oxazol, Naphth[1,8:de]oxazin.

Geeignete saure Gruppen sind -COOH, -SO₃H, -SO₂NHR mit R = H, Alkyl, Aryl.

15 Als weitere Substituenten der Verbindungen der Formel II kommen Alkyl, Halogen, Ether- und Estergruppen in Frage.

Bevorzugte Verbindungen innerhalb der Formel II entsprechen der Formel III



worin

30 R₁₁ bis R₁₄ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Alkyl, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, bedeuten und wobei zwei der Substituenten R₁₁-R₁₄ zusammen den Rest zur Vervollständigung eines Ringes, insbesondere eines ankondensierten Phenylringes bedeuten können, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Substituenten R₁₁-R₁₄ einen sauren Substituenten enthält oder ein saurer Substituent ist.

35 Beispiele für Verbindungen der Formel II und III sind:

II-1 2-Mercapto-8-sulfonaphth[1,2-d] oxazol

II-2 2-Mercapto-7-sulfonaphth[2,3-d] oxazol

II-3 2-Mercapto-5-sulfonaphth[2,1-d] oxazol

II-4 2-Mercapto-6-sulfonaphth[1,2-d] oxazol

40 II-5 2-Mercapto-8-sulfonaphth[1,8-de] oxazin

II-6 2-Mercapto-5,8-disulfonaphth[1,8-de] oxazin

II-7 2-Mercapto-5,7-disulfonaphth[2,3-d] oxazol

II-8 2-Mercapto-5-chlor-7-sulfobenzoxazol

II-9 2-Mercapto-5-sulfobenzoxazol

45 II-10 2-Mercapto-5-sulfo-7-chlorbenzoxazol

II-11 2-Mercapto-5-carboxybenzoxazol

II-12 2-Mercapto-7-carboxybenzoxazol

II-13 2-Mercapto-5-aminosulfonylbenzoxazol

II-14 2-Mercapto-7-aminosulfonylbenzoxazol

50 II-15 2-Mercapto-5-methyl-7-sulfobenzoxazol

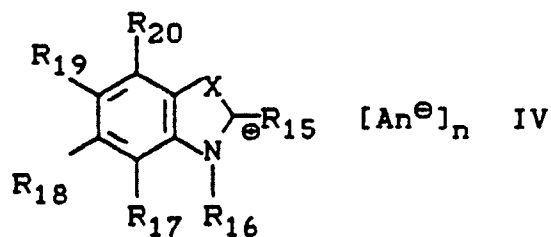
II-16 2-Mercapto-5-(sulfophenyl)-oxazol

II-17 2-Mercapto-4-(sulfophenyl)-oxazol

II-18 2-Mercapto-4,5-di-(sulfophenyl)-oxazol

Die Thiazolium-, Selenazolium- und Tellurazoliumverbindungen entsprechen insbesondere der Formel

55 (IV)



10 worin

X S, Se, Te

R₁₅ H, Alkyl oder Alkenyl mit bis zu 8 C-Atomen, die auch substituiert sein können - vorzugsweise Methyl oder Ethyl

15 R₁₆ Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl mit bis zu 8 C-Atomen, die auch substituiert sein können durch Hydroxy, Alkoxy, Carboxy, Carbalkoxy, Sulfo oder Halogen

R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀ H, Methyl, Ethyl, Halogen, Methoxy, Carboxy, Carbomethoxy, Carbamoyl, Hydroxy, Cyan, Acetamido oder

R₁₇ und R₁₈, R₁₈ und R₁₉ bzw. R₁₉ und R₂₀ paarweise zusammen, die zu einem nicht heterocyclischen 5- oder 6-Ring erforderlichen Ringglieder,

20 An[⊖] ein Anion und

n 0 für den Fall, daß R₁₆ eine Sulfogruppe enthält, und sonst 1 bedeuten.

Geeignete Anionen sind z. B. Methosulfat, Ethosulfat, Tosylat, Trifluormethosulfat, Bromid und Iodid.

Beispiele für Verbindungen der Formel IV sind:

25

30

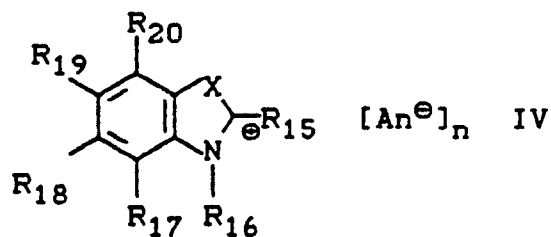
35

40

45

50

55



10 worin

X S, Se, Te

R₁₅ H, Alkyl oder Alkenyl mit bis zu 8 C-Atomen, die auch substituiert sein können - vorzugsweise Methyl oder Ethyl

15 R₁₆ Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl mit bis zu 8 C-Atomen, die auch substituiert sein können durch Hydroxy, Alkoxy, Carboxy, Carbalkoxy, Sulfo oder Halogen

R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀ H, Methyl, Ethyl, Halogen, Methoxy, Carboxy, Carbomethoxy, Carbamoyl, Hydroxy, Cyan, Acetamido oder

R₁₇ und R₁₈, R₁₈ und R₁₉ bzw. R₁₉ und R₂₀ paarweise zusammen, die zu einem nicht heterocyclischen 5- oder 6-Ring erforderlichen Ringglieder,

20 An[⊖] ein Anion und

n 0 für den Fall, daß R₁₆ eine Sulfogruppe enthält, und sonst 1 bedeuten.

Geeignete Anionen sind z. B. Methosulfat, Ethosulfat, Tosylat, Trifluormethosulfat, Bromid und Iodid.

Beispiele für Verbindungen der Formel IV sind:

25

30

35

40

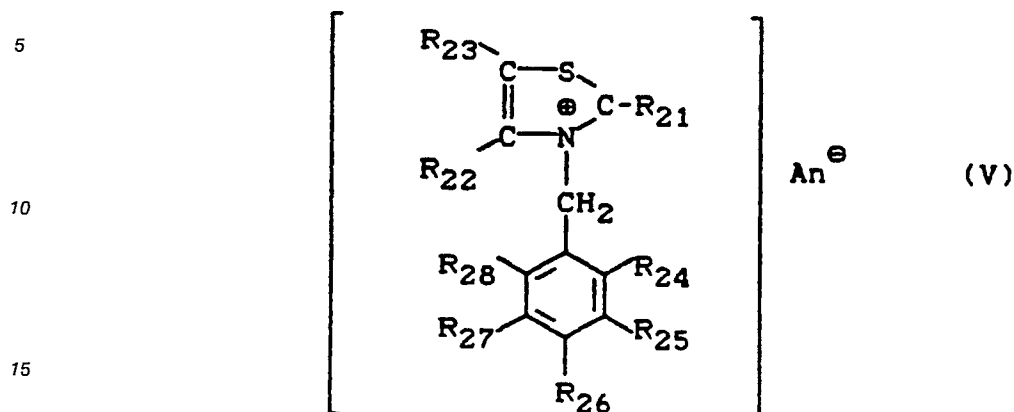
45

50

55

Verbindung X	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈	R ₁₉	R ₂₀	An [⊖]	n
IV-15	Se	CH ₃	CH ₂ -CH=CH-SO ₃ [⊖]	H	CH ₃	H	-	0
IV-16	Se	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	OCH ₃	H	CH ₃ - 	1
IV-17	Se	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₃	OCH ₃	H	CH ₃ - 	1
IV-18	Se	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ COOH	H	H	CH ₃ SO ₄ [⊖]	1
IV-19	Te	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	CF ₃ SO ₃ [⊖]	1
IV-20	Te	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	H	H	H	CF ₃ SO ₃ [⊖]	1

Die Thiazoliumverbindungen können auch der Formel (V)

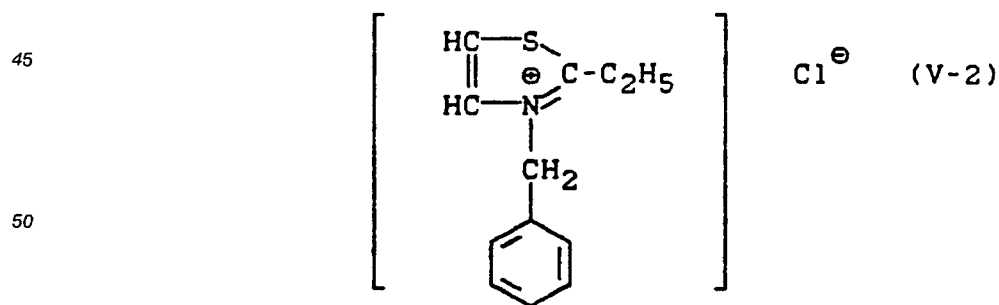
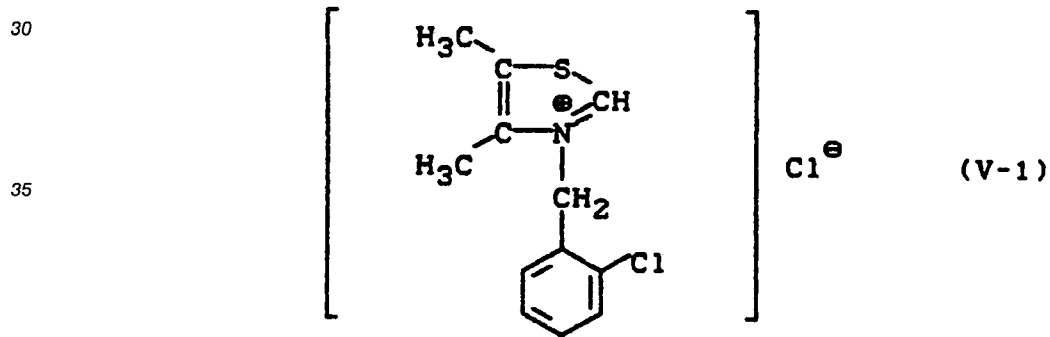


entsprechen, worin

20 R_{21} , R_{22} , R_{23} H, Alkyl oder Alkenyl mit bis zu 8 C-Atomen, die auch substituiert sein können, vorzugsweise Methyl oder Ethyl,
 R_{24} , R_{25} , R_{26} , R_{27} , R_{28} H, Methyl, Ethyl, Halogen, Cyan, Methoxy, Ethoxy
 bedeuten.

25

Beispiele für Verbindungen der Formel (V) sind:



Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen werden vorzugsweise in Mengen von $3 \cdot 10^{-6}$ bis 10^{-2} , vorzugsweise insbesondere in Mengen von 10^{-5} bis $3 \cdot 10^{-3}$ Mol pro Mol Silberhalogenid eingesetzt.
 Die Emulsionen können in Kombination mit den erfindungsgemäßen Stabilisatoren weitere Antischleier-

mittel und Stabilisatoren enthalten. Besonders geeignet sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- oder Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. in dem Artikel von Birr, Z. Wiss. Phot. 47, (1952), S. 2-58, beschrieben.

Weitere Stabilisatoren und Antischleiermittel, wie sie in der Zeitschrift Research Disclosure Nr. 17643 vom Dezember 1978, Abschnitt VI, veröffentlicht vom Industrial Opportunities Ltd., Homewell Havant, Hampshire, P09 1 EF in Großbritannien, angegeben sind, können insoweit zugegeben werden, als sie die erfindungsgemäße Wirkung der Verbindungen der Klassen A, B, C und D nicht stören.

Bei dem lichtempfindlichen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial kann es sich um Schwarzweißmaterial oder vorzugsweise um farbfotografische Materialien handeln.

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

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 Anstrich einer Substratschicht.

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

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

Als Bindemittel wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere synthetische, halbsynthetische oder auch natürlich vorkommende Polymere ersetzt werden. Synthetische Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyacrylamide, Polyacrylsäure und deren Derivate, insbesondere deren Mischpolymerisate. Natürlich vorkommende Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise andere Proteine wie Albumin oder Casein, Cellulose, Zucker, Stärke oder 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, Hydroxylgruppen und aktive Methylengruppen.

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

Das als lichtempfindlicher Bestandteil in dem fotografischen Material befindliche Silberhalogenid kann als Halogenid Chlorid, Bromid oder Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. Beispielsweise kann der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 15 Mol-% aus Iodid, zu 0 bis 100 Mol-% aus Chlorid und zu 0 bis 100 Mol-% aus Bromid bestehen. Im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrfilmen werden üblicherweise Silberbromidiodidemulsionen, im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrpapier üblicherweise Silberchloridbromidemulsionen mit hohem Chloridanteil bis zu reinen Silberchloridemulsionen 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 $\pm 30\%$ von der mittleren Korngröße abweichen. Die Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenztriazolat oder Silberbehenat.

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

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

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

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

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

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

Die Silberhalogenidemulsion wird im allgemeinen einer chemischen Sensibilisierung unter definierten Bedingungen - pH, pAg, Temperatur, Gelatine-, Silberhalogenid- und Sensibilisatorkonzentration - bis zum Erreichen des Empfindlichkeits- und Schleieroptimums unterworfen. Die Verfahrensweise ist z.B. bei H. Frieser "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden" Seite 675-734, Akademische Verlagsgesellschaft (1968) beschrieben.

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

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

Besonders geeignet sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- und Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. von Birr, Z. Wiss. Phot. 47 (1952), S. 2-58 beschrieben worden. Weiter können als Antischleiermittel Salze von Metallen wie Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhal-

tige Heterocyclen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, gegebenenfalls substituierte Benztriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyclen, z.B. Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercaptopyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, enthalten können. Weitere geeignete Verbindungen sind in Research Disclosure Nr. 17643 (1978), Abschnitt VI, veröffentlicht.

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

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

Die fotografischen Emulsionsschichten oder andere hydrophile Kolloidschichten des erfindungsgemäß hergestellten lichtempfindlichen Materials können oberflächenaktive Mittel für verschiedene Zwecke enthalten, wie Überzugshilfen, zur Verhinderung der elektrischen Aufladung, zur Verbesserung der Gleiteigenschaften, zum Emulgieren der Dispersion, zur Verhinderung der Adhäsion und zur Verbesserung der fotografischen Charakteristika (z.B. Entwicklungsbeschleunigung, hoher Kontrast, Sensibilisierung usw.). Neben natürlichen oberflächenaktiven Verbindungen, z.B. Saponin, finden hauptsächlich synthetische oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) Verwendung: nicht-ionische Tenside, z.B. Alkylenoxidverbindungen, Glycerinverbindungen oder Glycidolverbindungen, kationische Tenside, z.B. höhere Alkylamine, quartäre Ammoniumsalze, Pyridinverbindungen und andere heterocyclische Verbindungen, Sulfoniumverbindungen oder Phosphoniumverbindungen, anionische Tenside, enthaltend eine Säuregruppe, z.B. Carbonsäure-, Sulfonsäure-, eine Phosphorsäure-, Schwefelsäureester- oder Phosphorsäureestergruppe, ampholytische Tenside, z.B. Aminosäure- und Aminosulfonsäureverbindungen sowie Schwefel- oder Phosphorsäureester eines Aminoalkohols.

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

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

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

1. als Rotsensibilisatoren

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

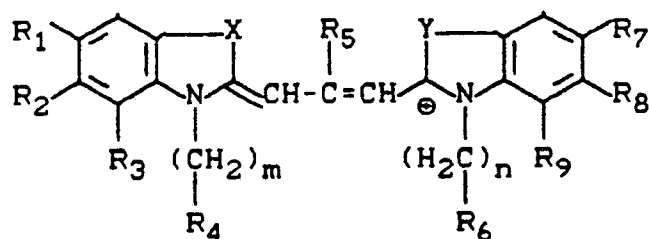
2. als Grünsensibilisatoren

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

3. als Blausensibilisatoren

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

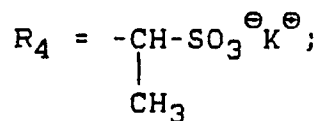
Als Beispiele seien, insbesondere für Negativ- und Umkehrfilm, die nachfolgend aufgeführten Rotsensibilisatoren RS, Grünsensibilisatoren GS und Blausensibilisatoren BS genannt, die jeweils einzeln oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können, z.B. RS 1 und RS 2, sowie GS 1 und GS 2.



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

3; X, Y = S;

RS 2: R₁, R₃, R₉ = H; R₂ = Phenyl;



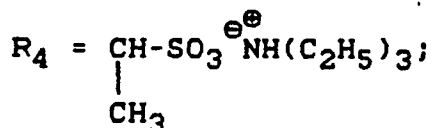
10 R₅ = C₂H₅; R₆ = SO₃[⊖]; R₇, R₈ = -OCH₃; m = 2; n = 3; X = O; Y = S;

RS 3: R₁, R₉ = H; R₂, R₃ zusammen -CH=CH-CH=CH-; R₄ = SO₃[⊖]Na[⊕]; R₅ = C₂H₅; R₆ = SO₃[⊖];
R₇, R₈ = Cl; m, n = 3; X = S; Y = N-C₂H₅;

RS 4: R₁ = OCH₃; R₂, R₈ = CH₃; R₃, R₄, R₇, R₉ = H; R₅ = C₂H₅; R₆ = SO₃[⊖]; m = 2; n = 4; X
= S; Y = Se;

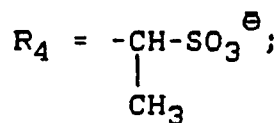
15 RS 5: R₁, R₇ = H; R₂, R₃ sowie R₈, R₉ zusammen -CH=CH-CH=CH-; R₄ = SO₃[⊖] NH[⊕](C₂H₅)₃; R₅
= C₂H₅; R₆ = SO₃[⊖]; m = 2; n = 3; X, Y = S;

GS 1: R₁, R₃, R₇, R₉ = H; R₂ = Phenyl;



25 R₅ = C₂H₅; R₆ = SO₃[⊖]; R₈ = Cl; m = 2; n = 3; X, Y = O;

GS 2: R₁, R₂, R₇, R₈ = Cl; R₃, R₅, R₆, R₉ = H;

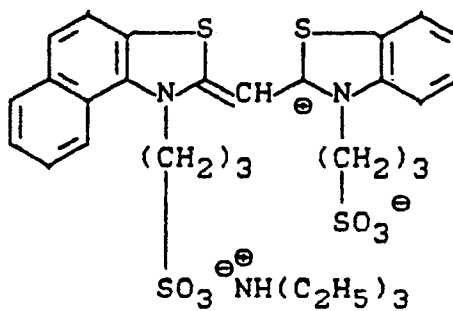


m, n = 2; X, Y = N-C₂H₅;

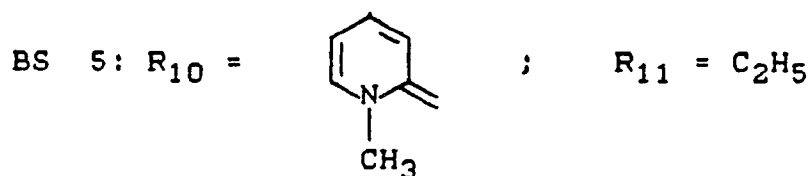
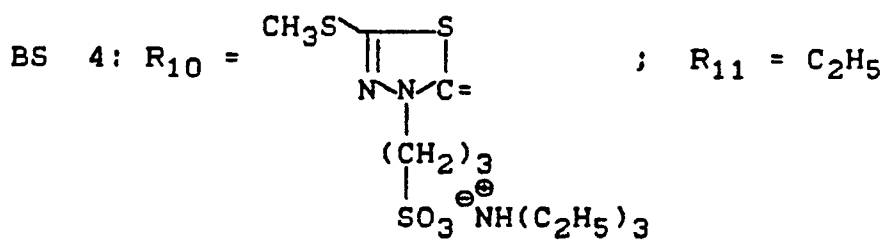
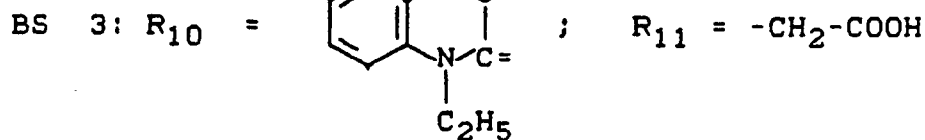
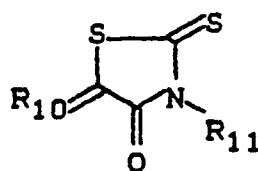
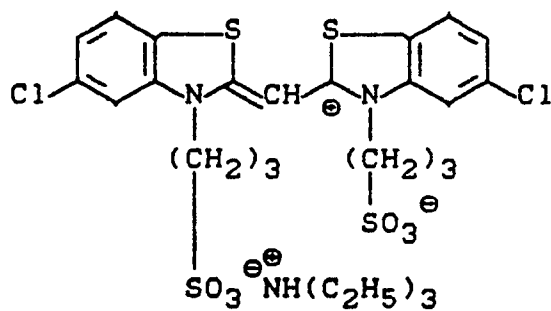
35 GS 3: R₁, R₇ = H; R₂, R₃ sowie R₈, R₉ zusammen -CH=CH-CH=CH-; R₄ = SO₃[⊖]Na[⊕]; R₅ =
C₂H₅; R₆ = SO₃[⊖]; m, n = 3; X, Y = O;

GS 4: R₁, R₃, R₄, R₇, R₈, R₉ = H; R₂ = OCH₃; R₅ = C₂H₅; R₆ = SO₃[⊖]; m = 2; n = 4; X = O; Y
= S;

BS 1:



BS 2:

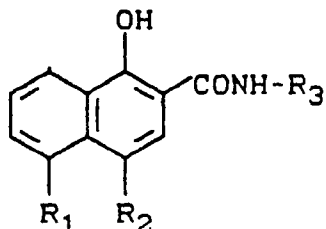


55 Auf Sensibilisatoren kann verzichtet werden, wenn für einen bestimmten Spektralbereich die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreichend ist, beispielsweise die Blauempfindlichkeit von Silberbromiden.

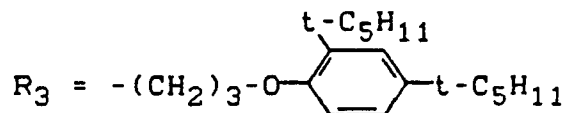
Den unterschiedlich sensibilisierten Emulsionsschichten werden nicht diffundierende monomere oder

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



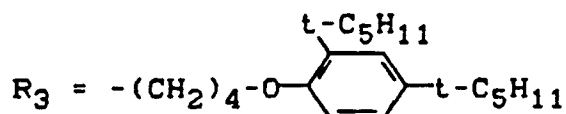
BG 1: $R_1 = H$; $R_2 = H$;



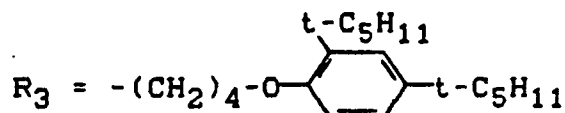
BG 2: $R_1 = -NHCOOCH_2-CH(CH_3)_2$; $R_2 = H$; $R_3 = -(CH_2)_3-OC_{12}H_{25}$

BG 3: $R_1 = H$; $R_2 = -OCH_2-CH_2-SO_2CH_3$; $R_3 = C_{16}H_{33}$

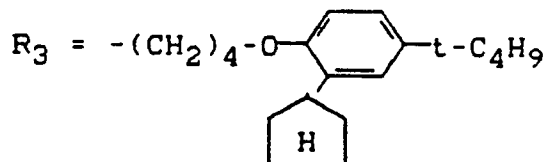
BG 4: $R_1 = H$; $R_2 = -OCH_2-CONH-(CH_2)_2-OCH_3$;



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

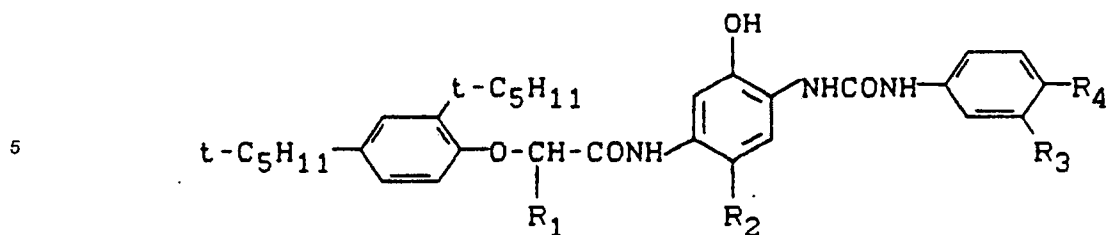


BG 6: $R_1 = H$; $R_2 = H$;

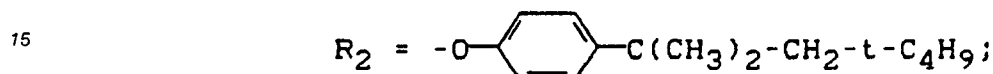


BG 7: $R_1 = H$; $R_2 = Cl$; $R_3 = -C(C_2H_5)_2-(CH_2)_{20}-CH_3$

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

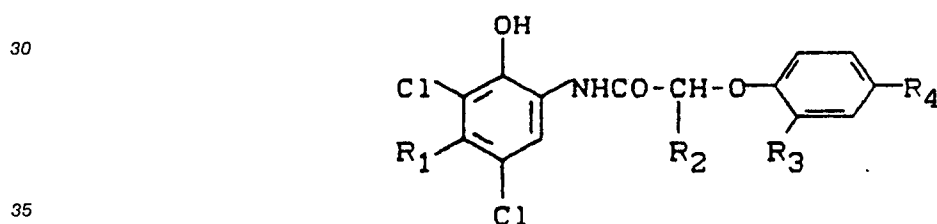


- 10
- BG 9: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = -CN$; $R_4 = Cl$
 BG 10: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = -SO_2CHF_2$
 BG 11: $R_1 = -C_4H_9$;

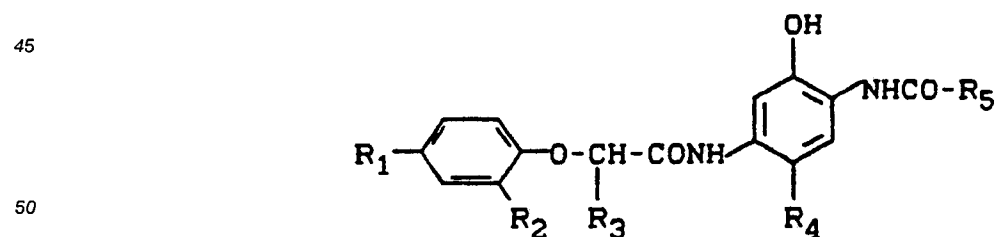


$R_3 = H$; $R_4 = -CN$

- 20
- BG 12: $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = -SO_2CH_3$
 BG 13: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = -SO_2-C_4H_9$
 BG 14: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = -CN$; $R_4 = -CN$
 BG 15: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = -SO_2-CH_2-CHF_2$
 BG 16: $R_1 = -C_2H_5$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = -SO_2CH_2-CHF-C_3H_7$
 25 BG 17: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = F$
 BG 18: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = -SO_2CH_3$
 BG 19: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = -CN$



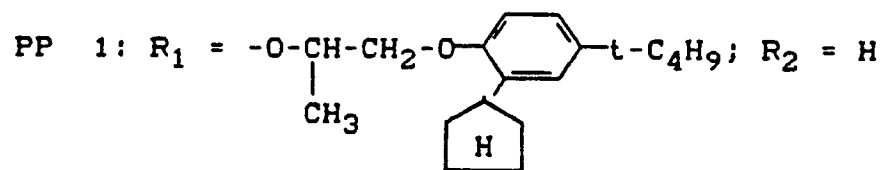
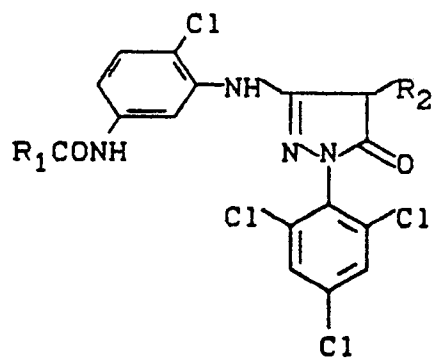
- 40
- BG 20: $R_1 = -CH_3$; $R_2 = -C_2H_5$; $R_3, R_4 = -t-C_5H_{11}$
 BG 21: $R_1 = -CH_3$; $R_2 = H$; $R_3, R_4 = -t-C_5H_{11}$
 BG 22: $R_1 = -C_2H_5$; $R_2 = -C_2H_5$; $R_3, R_4 = -t-C_5H_{11}$
 BG 23: $R_1 = -C_2H_5$; $R_2 = -C_4H_9$; $R_3, R_4 = -t-C_5H_{11}$
 BG 24: $R_1 = -C_2H_5$; $R_2 = -C_4H_9$; $R_3, R_4 = -t-C_4H_9$

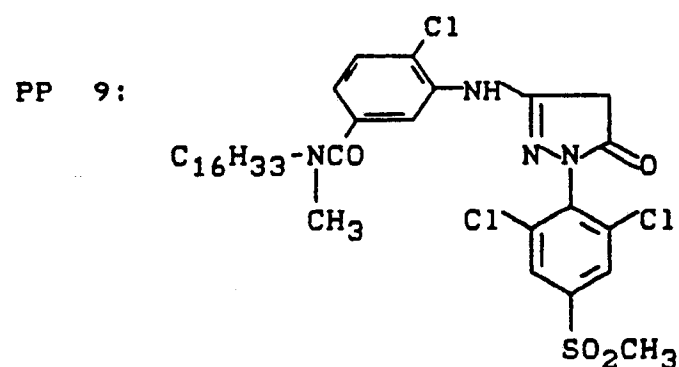
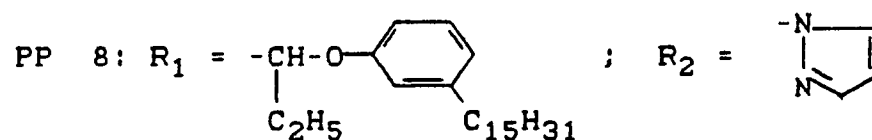
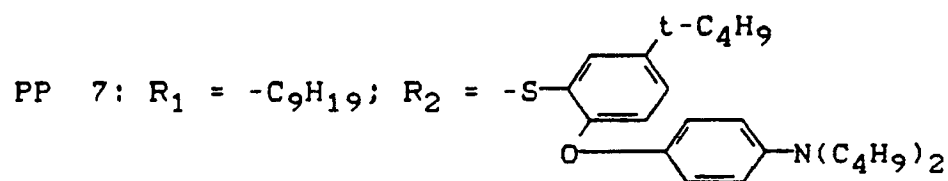
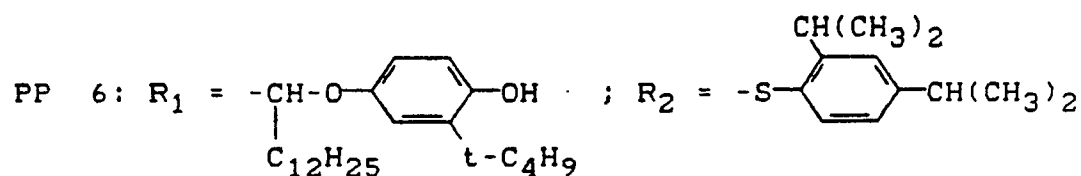
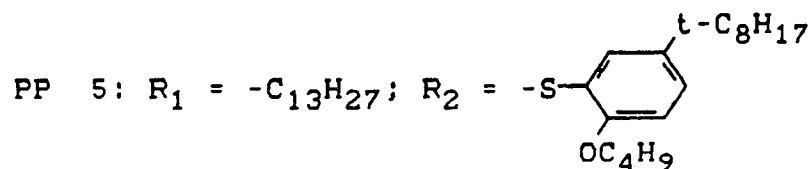
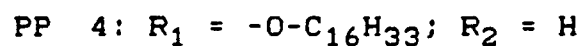
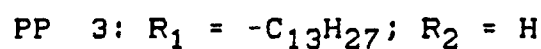
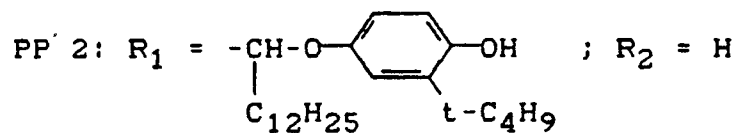


- 55
- BG 25: $R_1, R_2 = -t-C_5H_{11}$; $R_3 = -C_4H_9$; $R_4 = H$; $R_5 = -C_3F_7$
 BG 26: $R_1 = -NHSO_2-C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = -C_{12}H_{25}$; $R_4 = Cl$; $R_5 = \text{Phenyl}$
 BG 27: $R_1, R_2 = -t-C_5H_{11}$; $R_2 = Cl$; $R_3 = -CH(CH_3)_2$; $R_4 = Cl$; $R_5 = \text{Pentafluorophenyl}$
 BG 28: $R_1 = -t-C_5H_{11}$; $R_2 = Cl$; $R_3 = -C_6H_{13}$; $R_4 = Cl$; $R_5 = -2-\text{Chlorophenyl}$

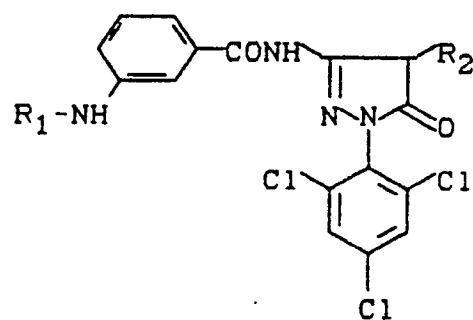
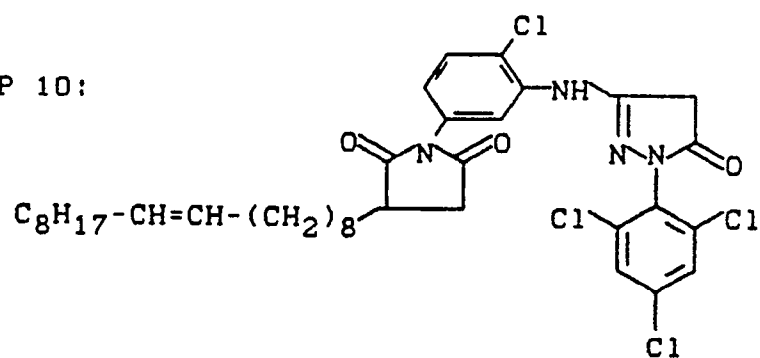
Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-

Pyrazolons, des Indazolons oder der Pyrazoloazole; geeignete Beispiele hierfür sind





PP 10:



PP 11: R₁ = -SO₂-C₆H₄-OC₁₂H₂₅; R₂ = H

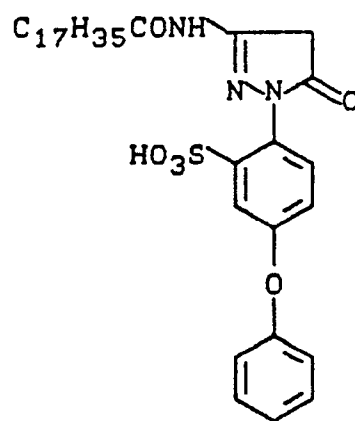
PP 12: R₁ = -CO-CH₂-O-C₆H₄(t-C₅H₁₁)₂; R₂ = H

PP 13: R₁ = -CO-CH(C₂H₅)-O-C₆H₄(t-C₅H₁₁)₂; R₂ = H

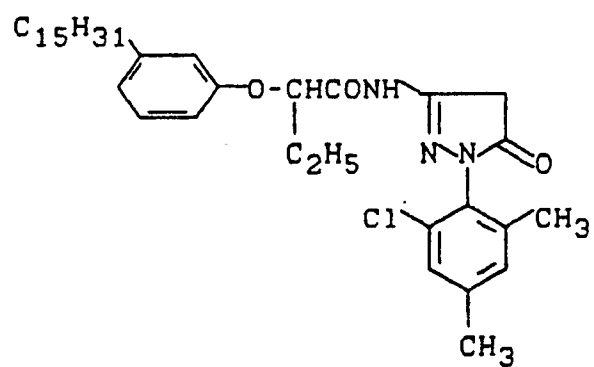
PP 14: R₁ = -CO-CH(C₂H₅)-O-C₆H₄(t-C₅H₁₁)₂;

R₂ = -O-C₆H₄-COOC₂H₅

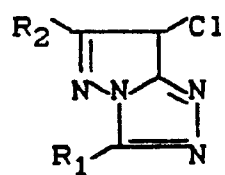
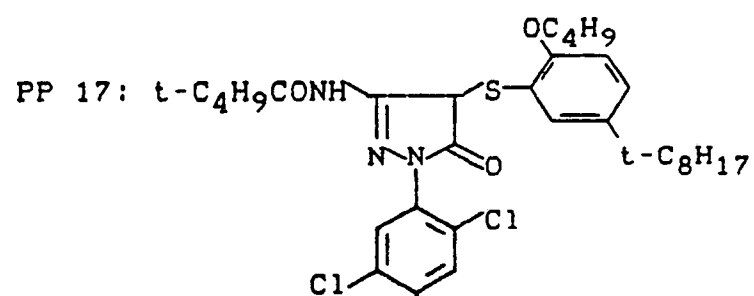
PP 15:

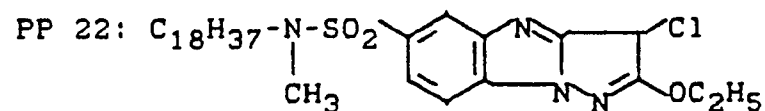
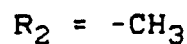
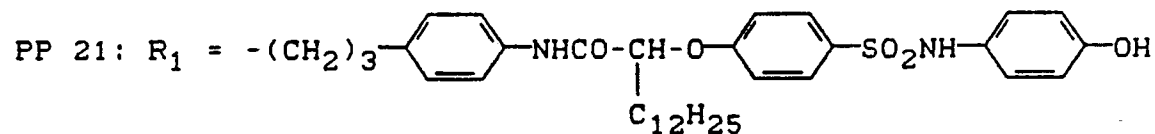
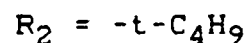
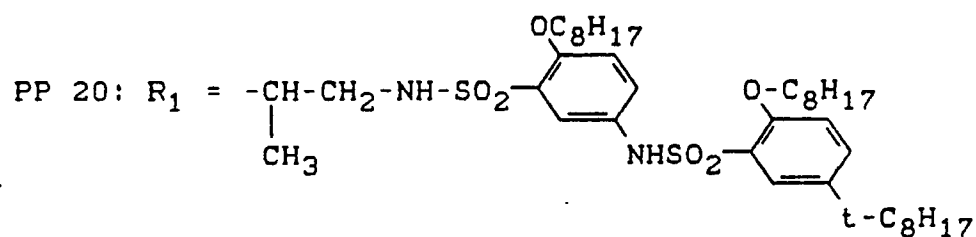
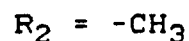
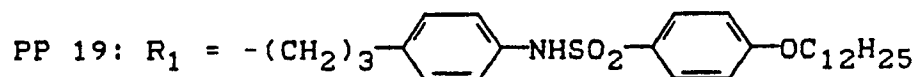
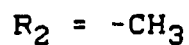
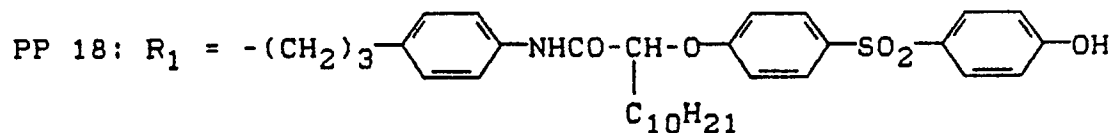


PP 16:

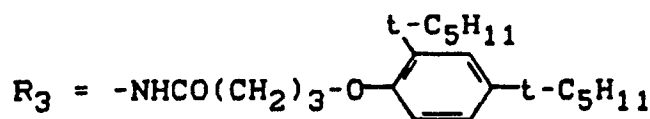
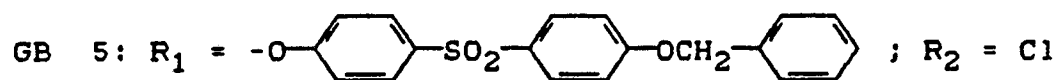
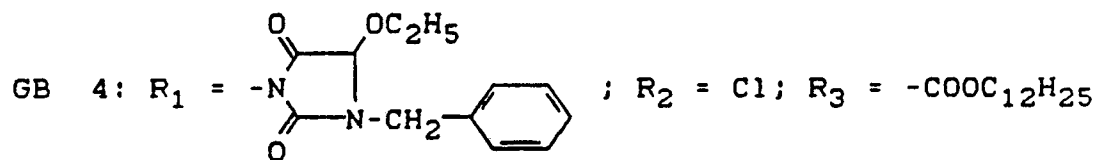
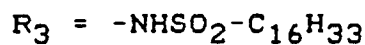
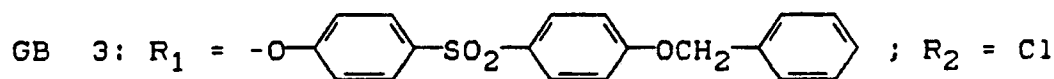
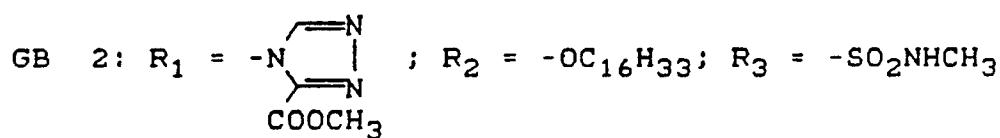
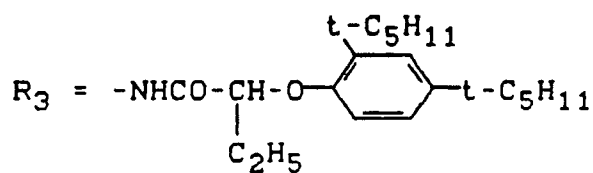
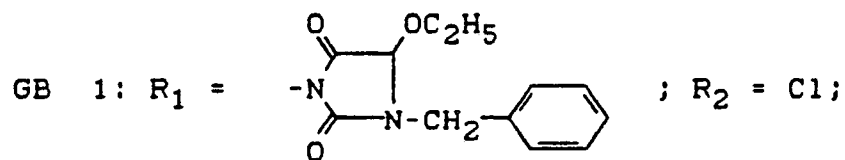
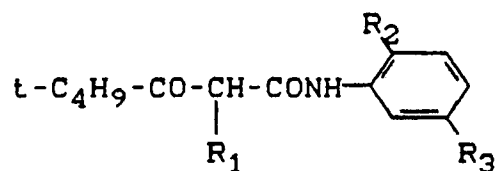


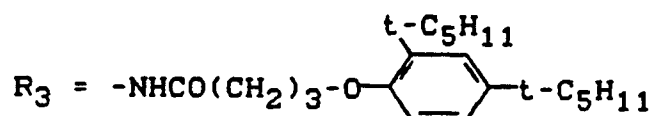
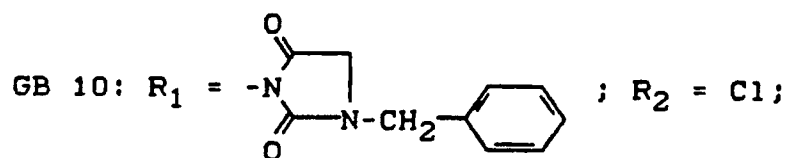
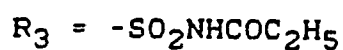
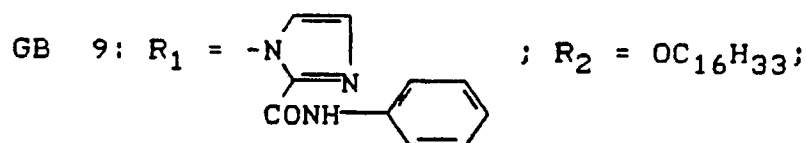
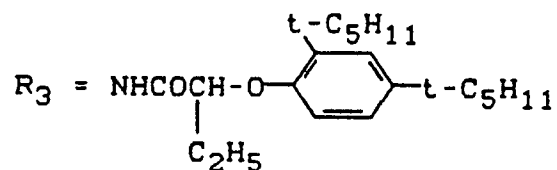
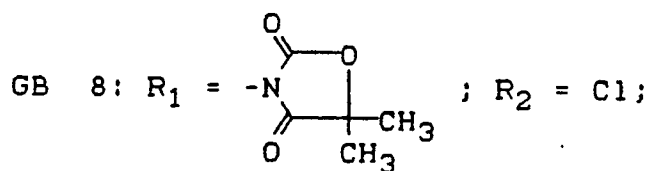
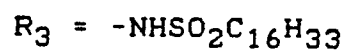
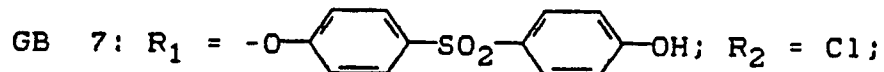
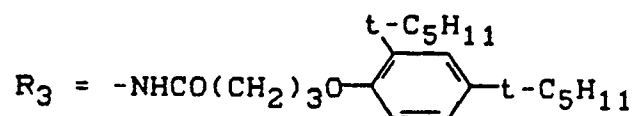
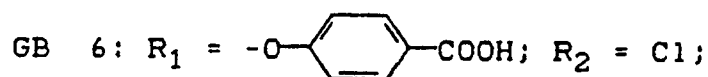
PP 17:

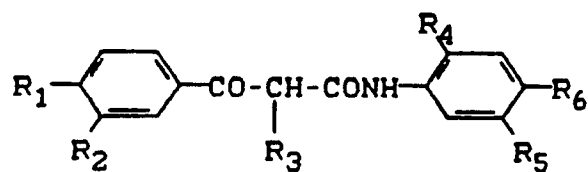
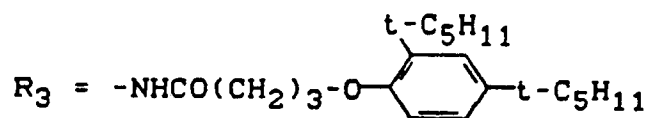
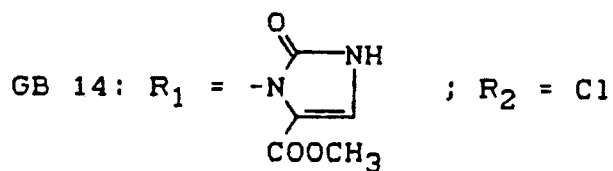
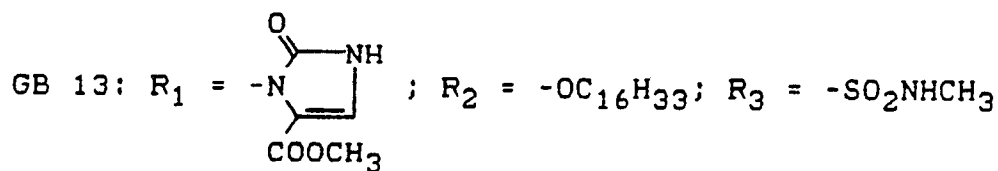
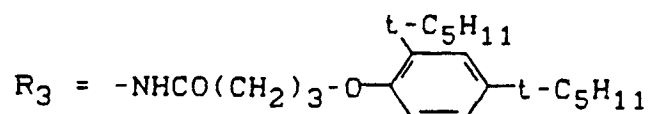
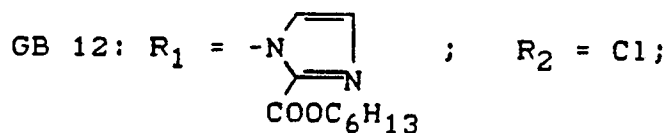
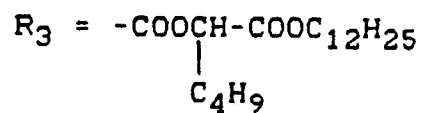
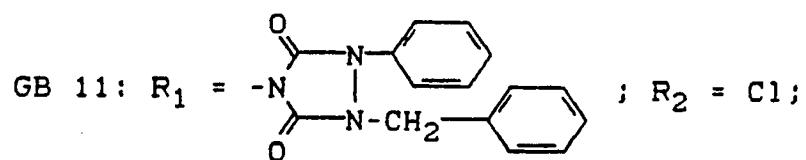




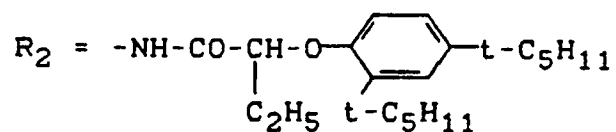
Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des α -Acylacetamids; geeignete Beispiele hierfür sind α -Benzoylacetanilidkuppler und α -Pivaloylacetanilidkuppler der Formeln



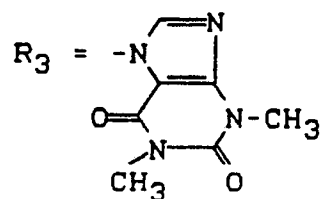




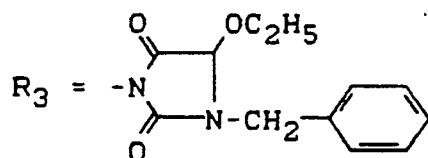
GB 15: $R_1, R_3, R_5, R_6 = H$; $R_4 = -OCH_3$;



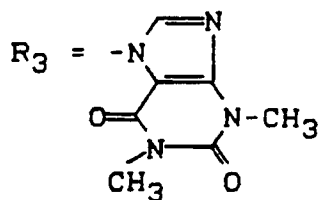
GB 16: $R_2, R_6 = H$; $R_1 = -OC_{16}H_{33}$; $R_4, R_5 = -OCH_3$;



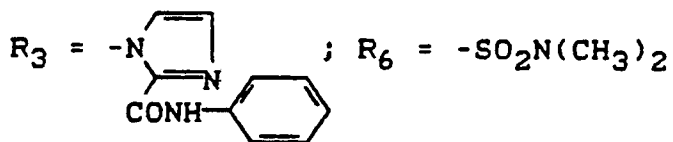
GB 17: $R_2, R_6 = H$; $R_1 = -OCH_3$; $R_4 = Cl$; $R_5 = -COOC_{12}H_{25}$;



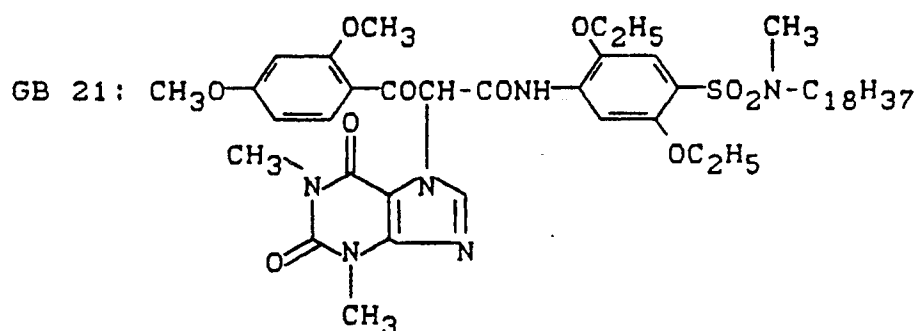
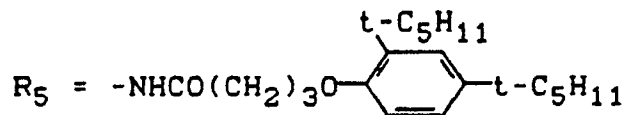
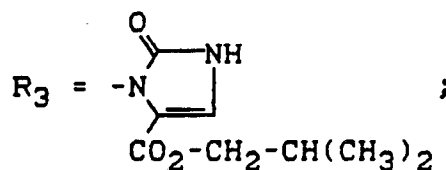
GB 18: $R_2 = H$; $R_1 = -OC_{16}H_{33}$; $R_4 = Cl$; $R_5, R_6 = -OCH_3$;



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



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

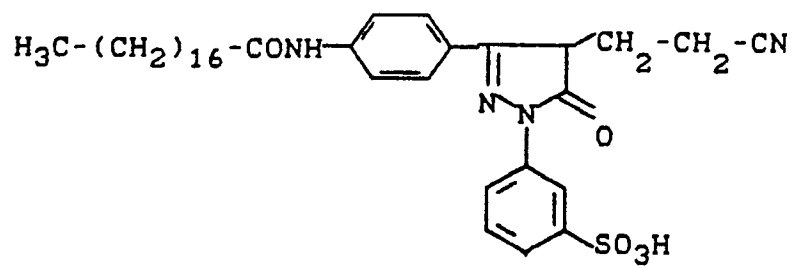


Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind solche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

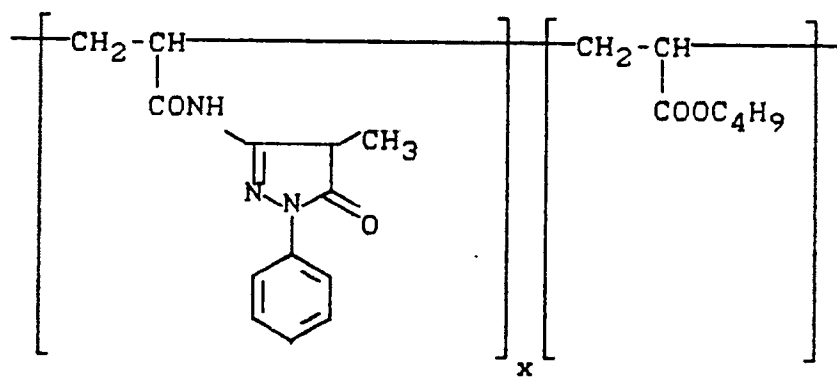
30 tionen im wesentlichen farblose Produkte ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farentwickleroxida-

35 tionen 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-Äquivalent-

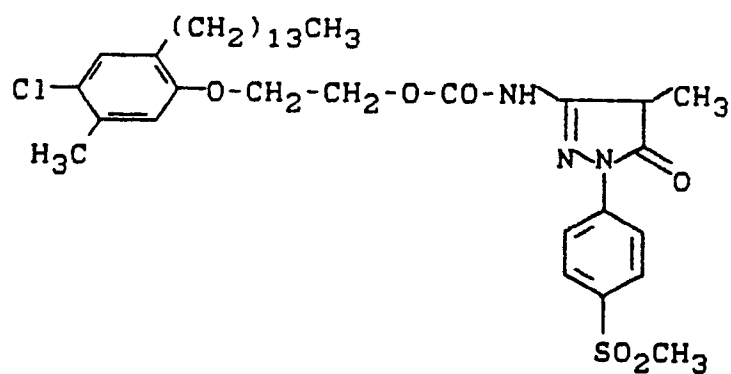
Beispiele für Weißkuppler sind:



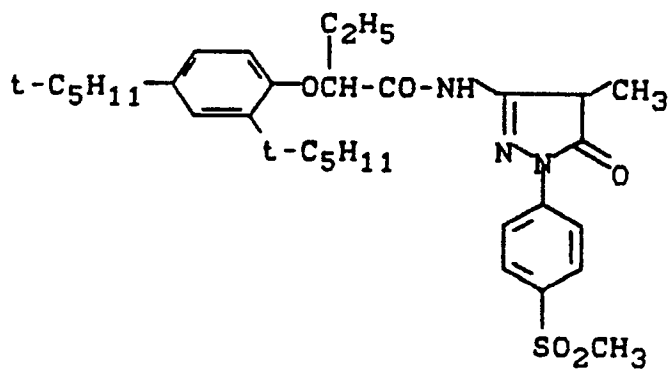
W1



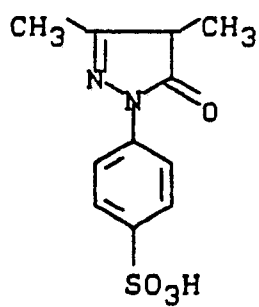
W2



W3

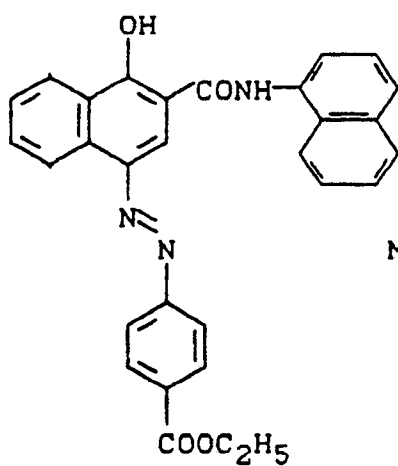


W4

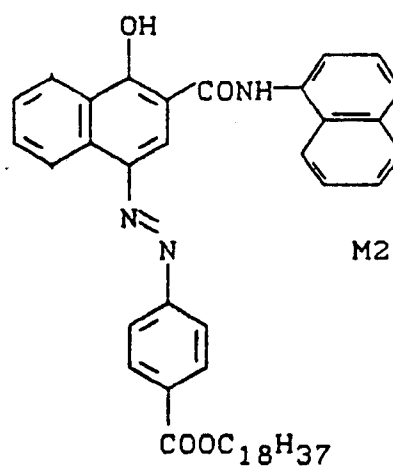


W5

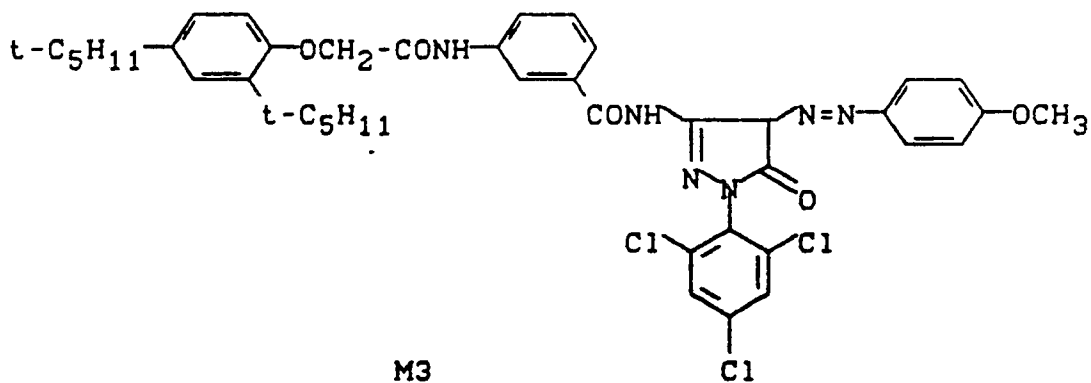
Beispiele für Maskenkuppler sind



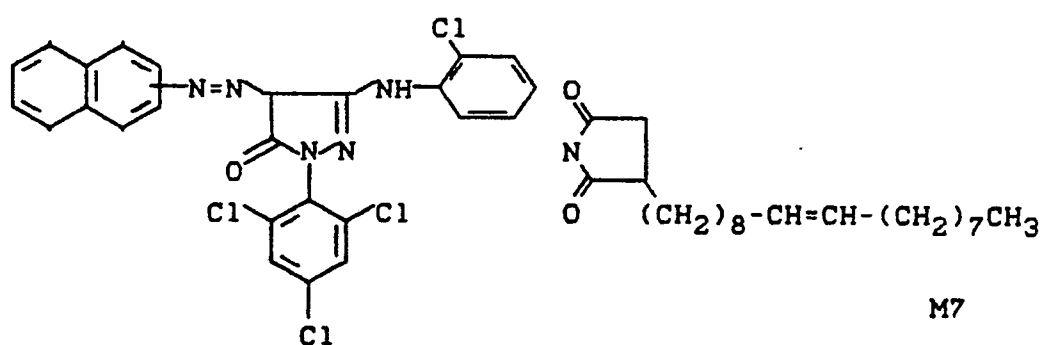
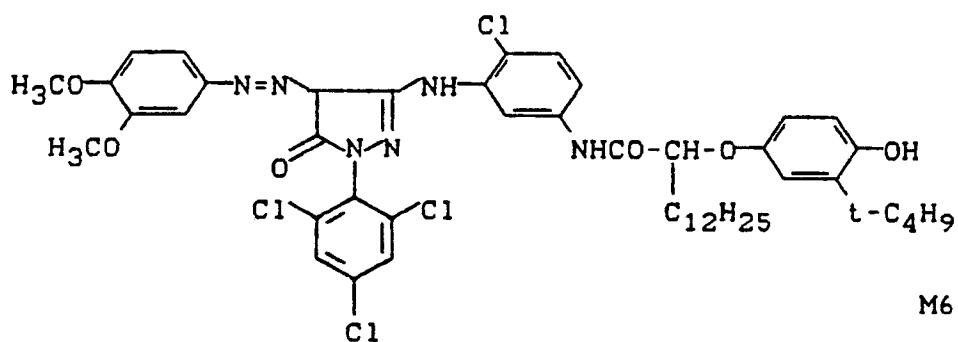
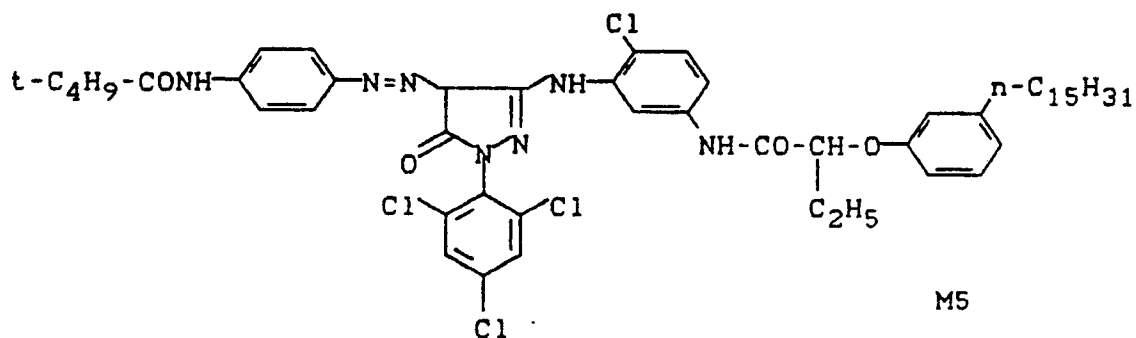
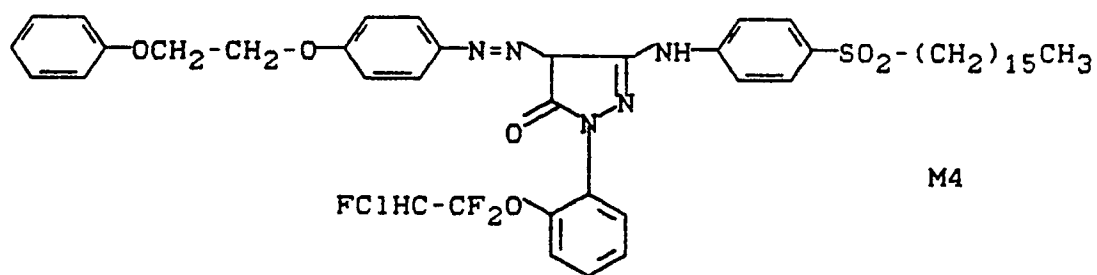
M1 ;

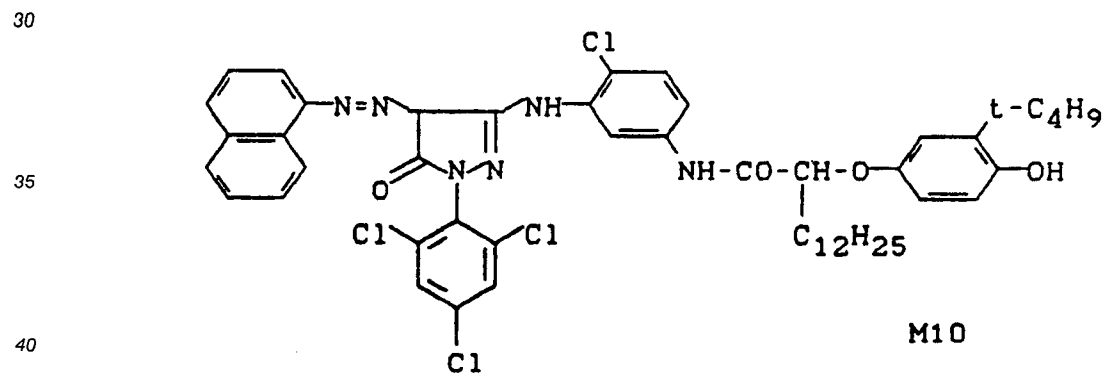
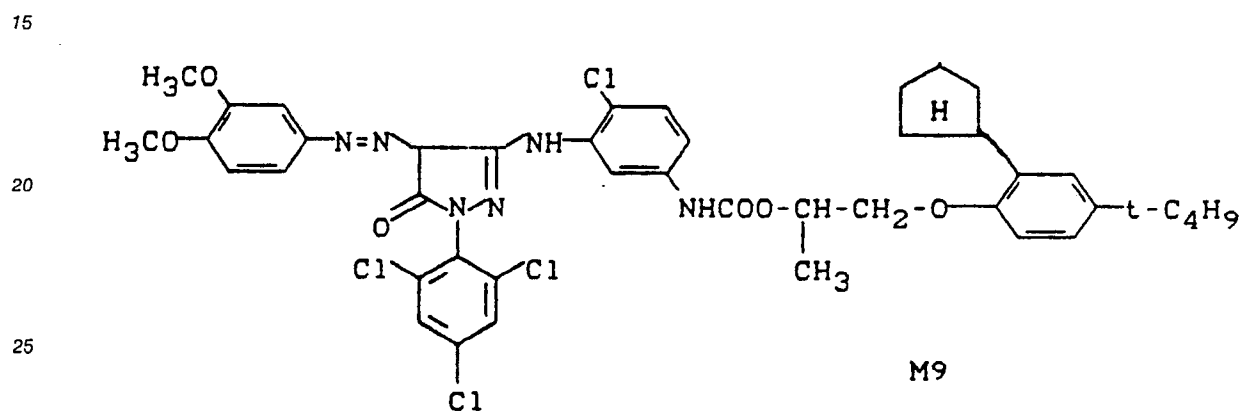
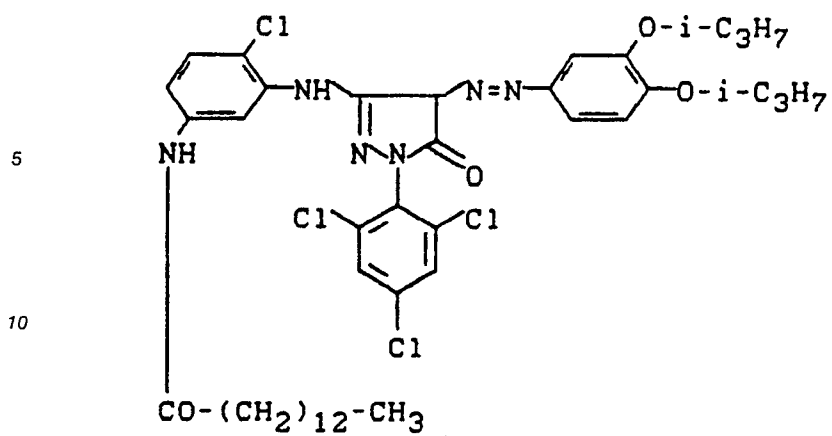


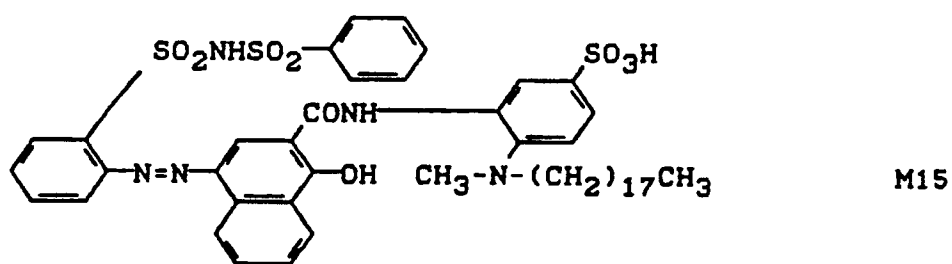
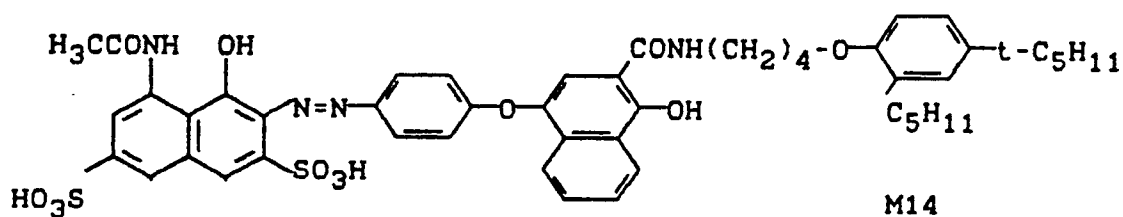
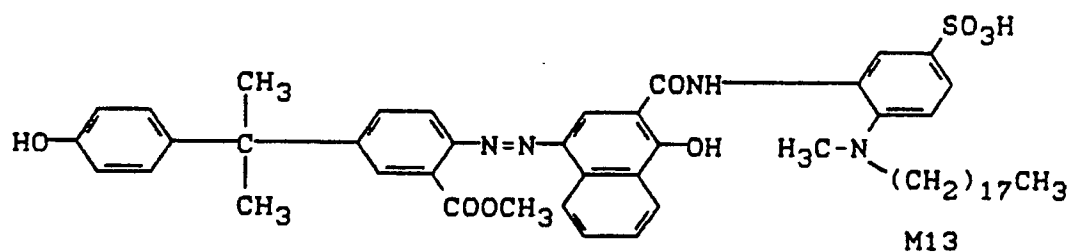
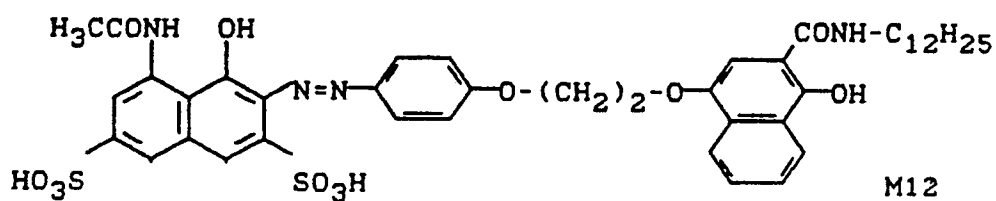
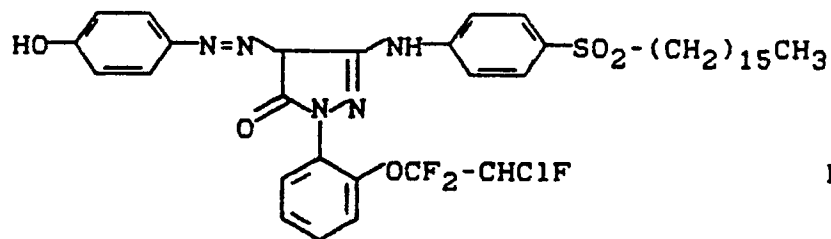
M2

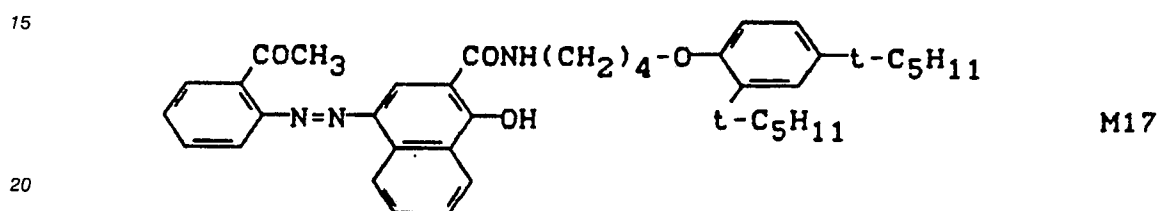
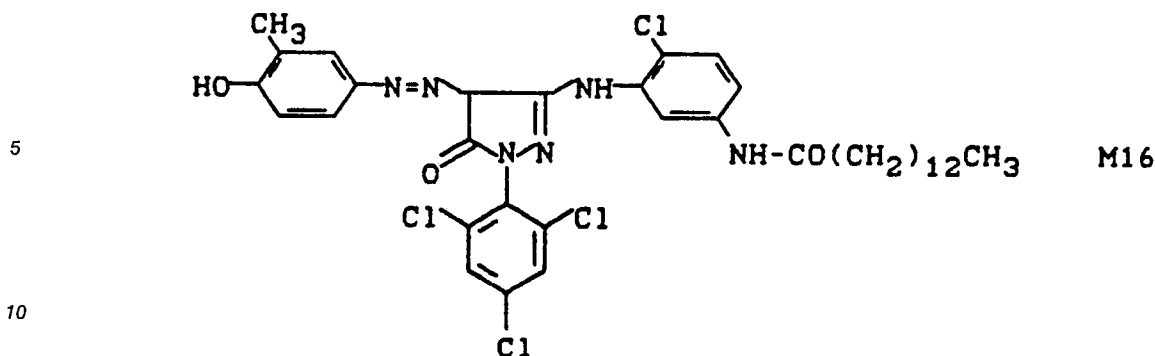


M3









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 Farentwickler abspalten, sondern erst nach einer weiteren Folgereaktion, die beispielsweise mit einer Zeitsteuergruppe erreicht wird. Beispiele dafür sind in DE-A-28 55 697, 32 99 671, 38 18 231, 35 18 797, in EP-A-157 146 und 204 175, in US-A-4 146 396 und 4 438 393 sowie in GB-A-2 072 363 beschrieben.

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

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.

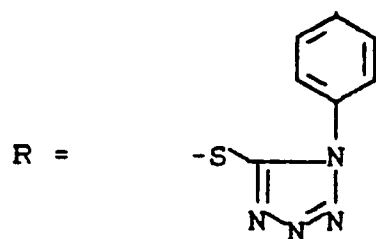
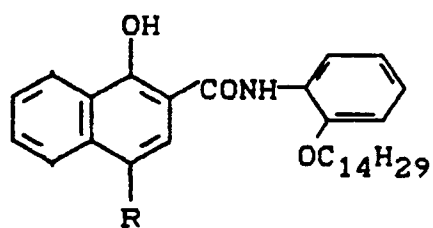
Die DIR-Kuppler können in einem mehrschichtigen fotografischen Material den unterschiedlichsten Schichten zugesetzt werden, z.B. auch lichtunempfindlichen oder Zwischenschichten. Vorzugsweise werden sie jedoch den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten zugesetzt, wobei die charakteristischen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

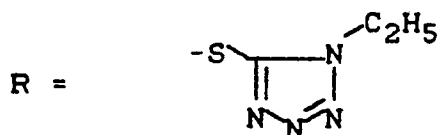
Als Beispiel für den Einsatz von BAR-Kuppler (Bleach Accelerator Releasing Coupler) wird auf EP-A-193 389 verwiesen.

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.

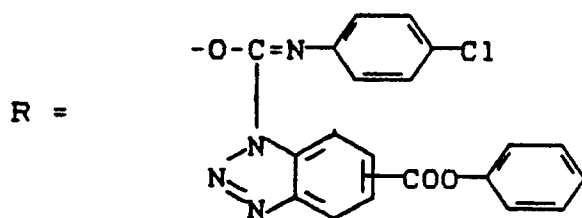
Beispiele für DIR-Kuppler sind:



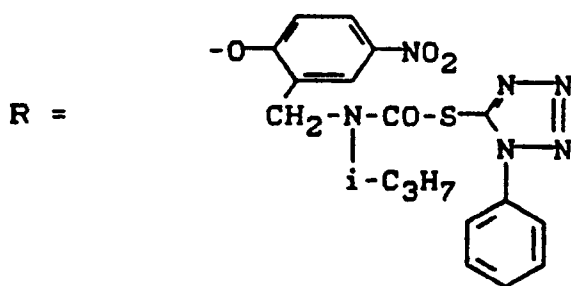
DIR 1



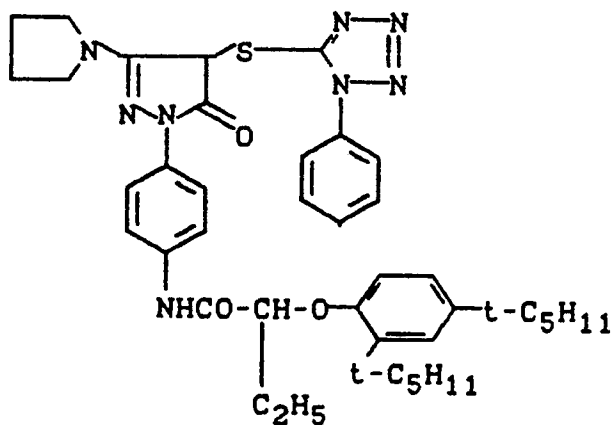
DIR 2



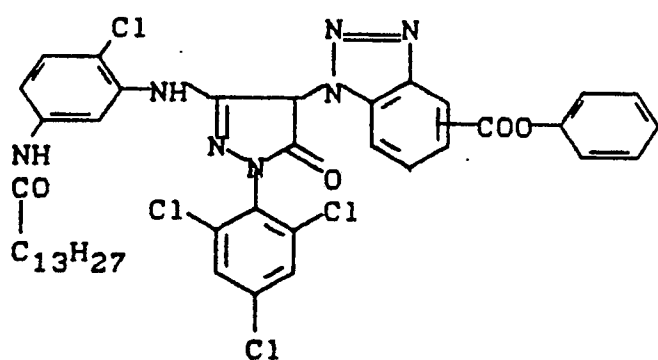
DIR 3



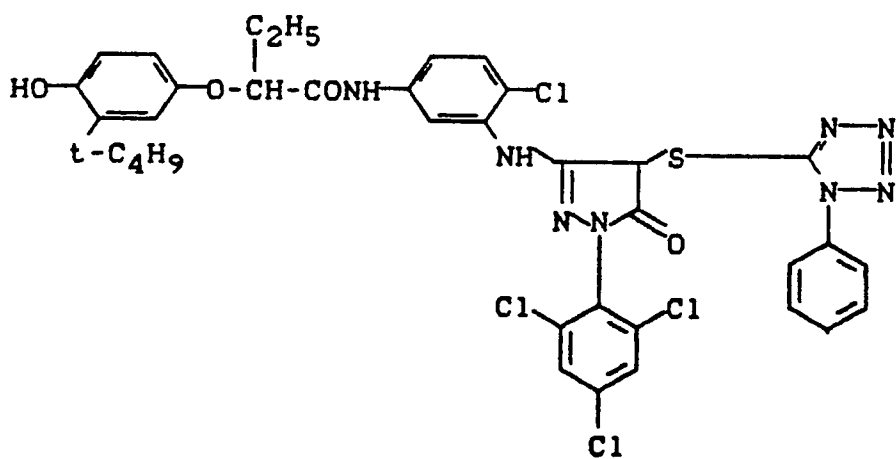
DIR 4



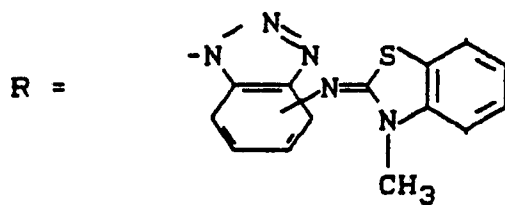
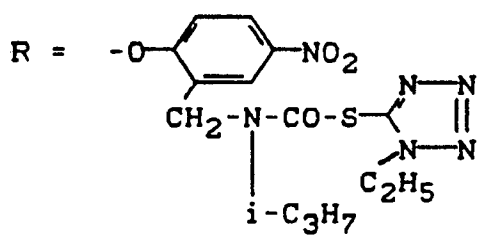
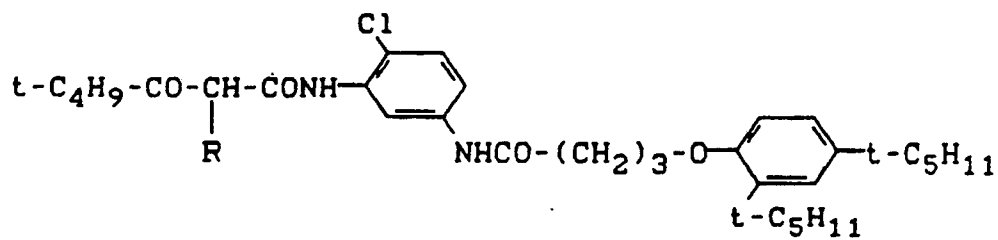
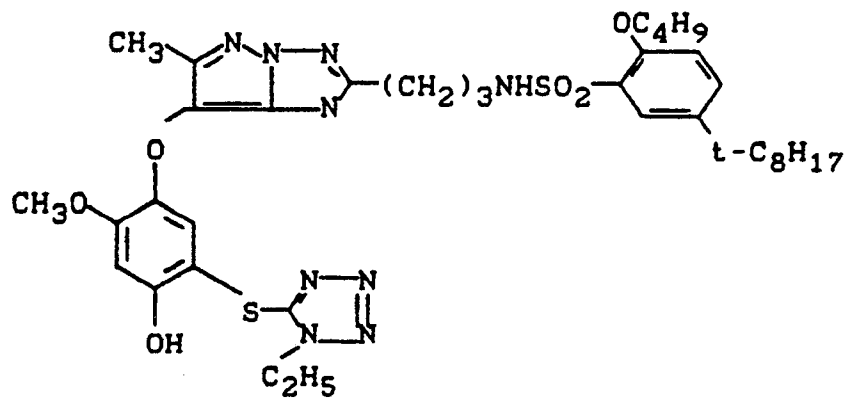
DIR 9

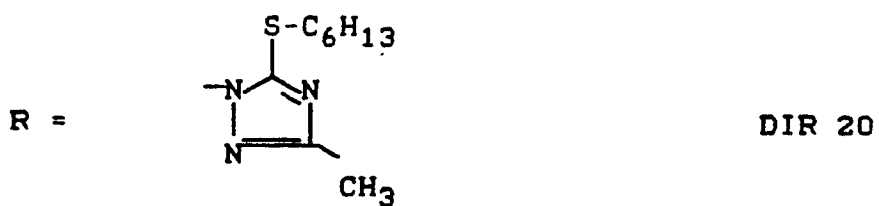
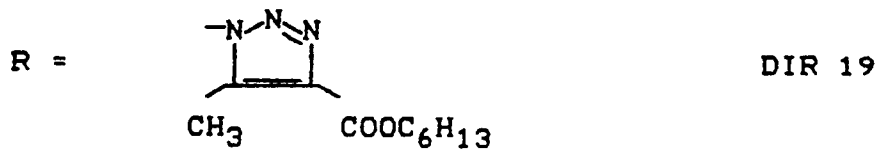
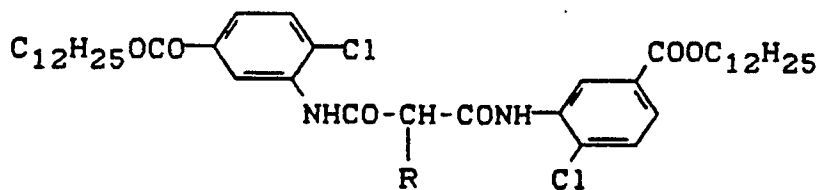
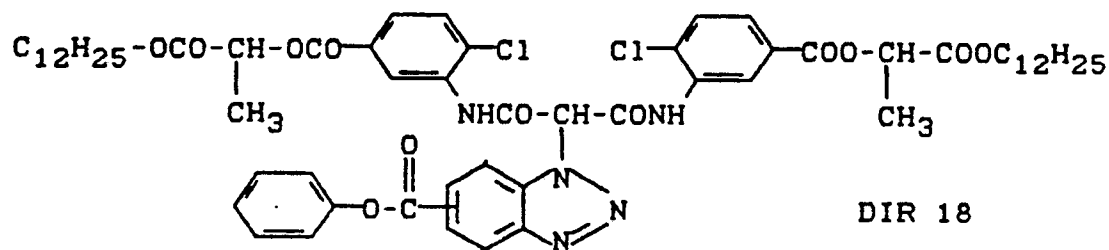
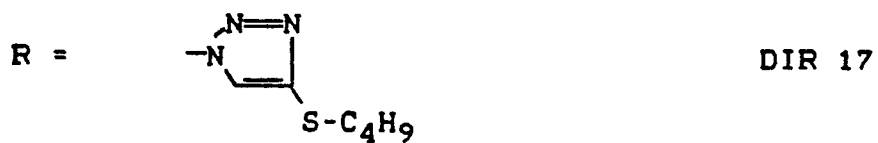


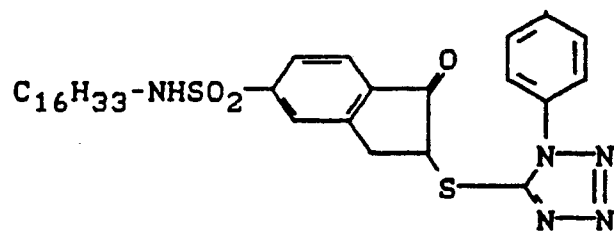
DIR 10



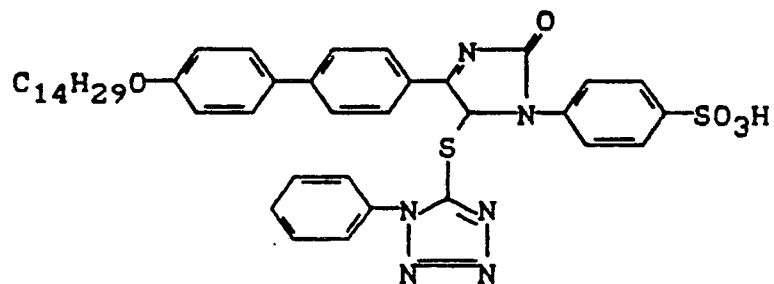
DIR 11



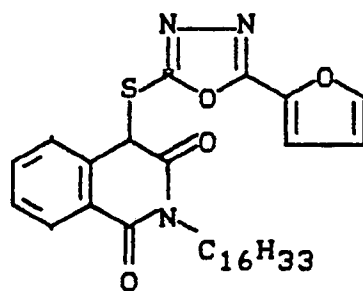




DIR 22

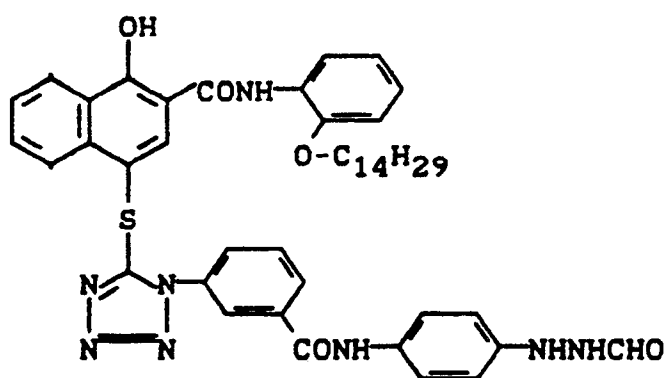


DIR 23



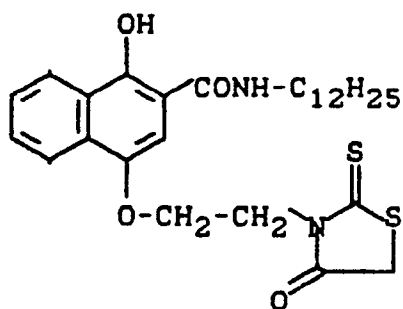
DIR 24

35 Beispiele für DAR-Kuppler

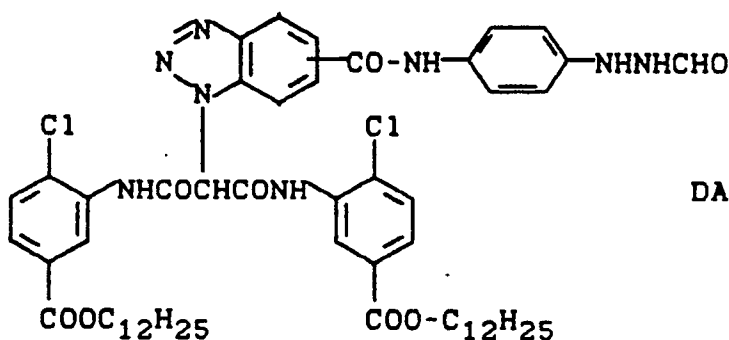


DAR 1

55



DAR 2



DAR 3

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 absaltbare 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 Mahlverfah-
ren 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, Benzoessäureester, 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-
stearylactat, Trioctylcitrat, N,N-Dibutyl-2-butoxy-5-tert.-octylanilin, Paraffin, Dodecylbenzol und Diisopropyl-
naphthalin.

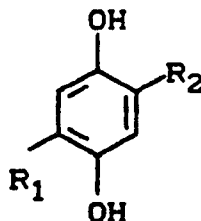
Jede der unterschiedlich sensibilisierten, lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470).
Dabei sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger häufig näher angeordnet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

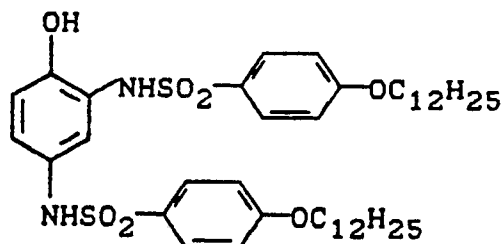
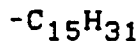
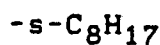
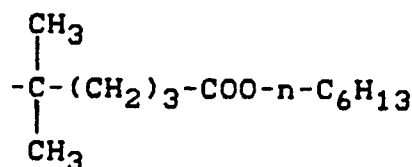
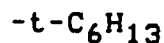
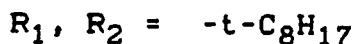
Bei geeignet geringer Eigenempfindlichkeit der grün-bzw. rotempfindlichen Schichten kann man unter Verzicht auf die Gelbfilterschicht andere Schichtanordnungen wählen, bei denen auf den Träger z.B. die blauempfindlichen, dann die rotempfindlichen und schließlich die grünempfindlichen Schichten folgen.

Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxida-
tionsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unter-
schiedlicher 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:



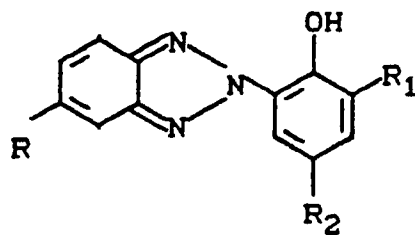


Liegen mehrere Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung vor, so können sich diese hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, insbesondere was Art und Menge der Silberhalogenidkörnchen betrifft unterscheiden. Im allgemeinen wird die Teilschicht mit höherer Empfindlichkeit von Träger entfernter angeordnet 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



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

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

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

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

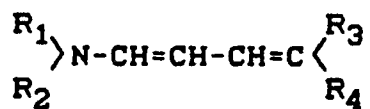
$R = Cl; R_1 = t-C_4H_9; R_2 = s-C_4H_9$

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

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

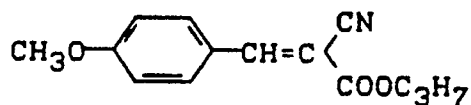
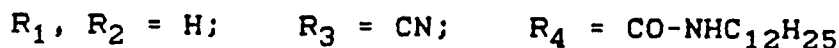
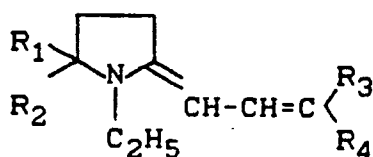
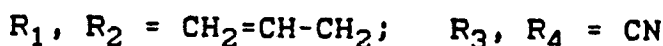
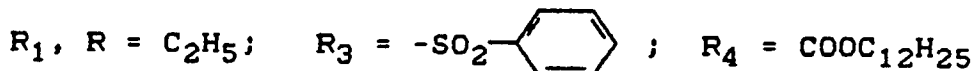
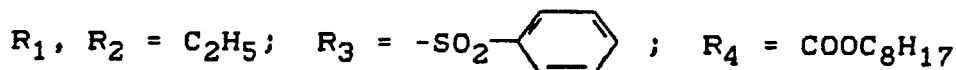
$R = H; R = i-C_{12}H_{25}; R_2 = CH_3$

$R, R_1, R_2 = t-C_4H_9$



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

$R_3, R_4 = CN$



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

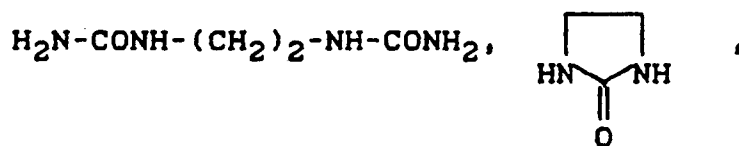
Für sichtbares Licht geeignete Filterfarbstoffe umfassen Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Styrylfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe und Azo farbstoffe. Von diesen Farbstoffen werden Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe und Merocyaninfarbstoffe besonders vorteilhaft verwendet.

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.

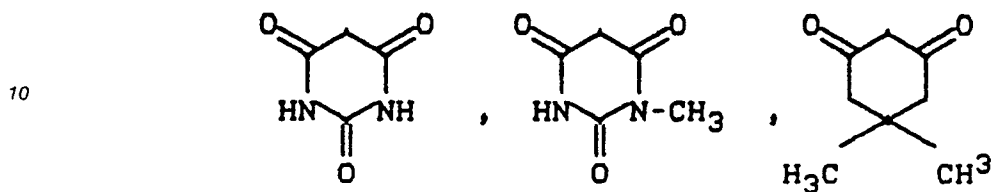
Bestimmte Bindemittelschichten, insbesondere die vom Träger am weitesten entfernte Schicht, aber auch gelegentlich Zwischenschichten, insbesondere, wenn sie während der Herstellung die vom Träger am weitesten entfernte Schicht darstellen, können fotografisch inerte Teilchen anorganischer oder organischer 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 alkaliunlöslich 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.

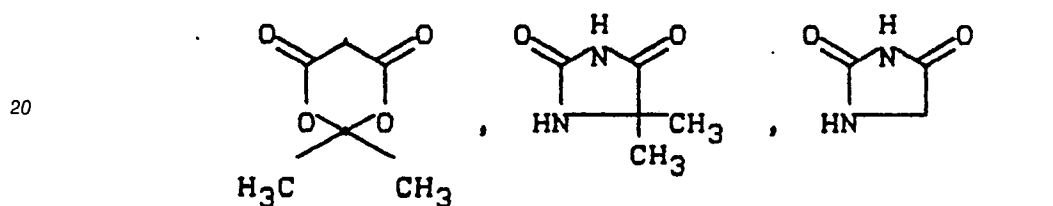


5



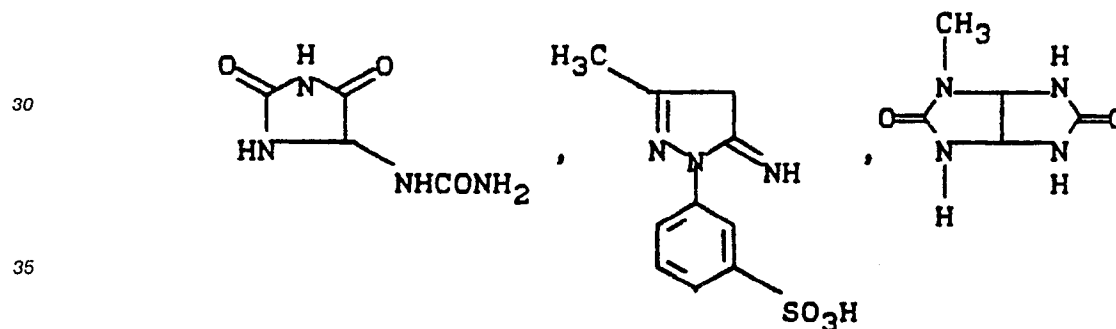
10

15



20

25



30

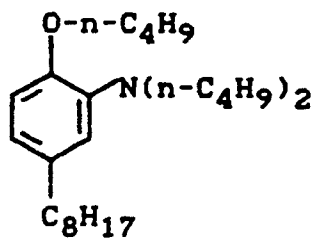
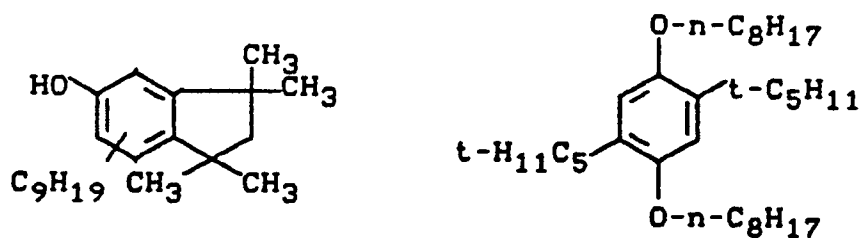
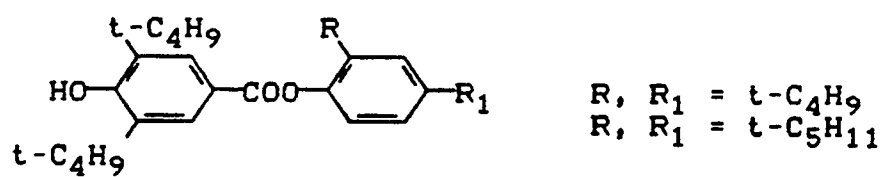
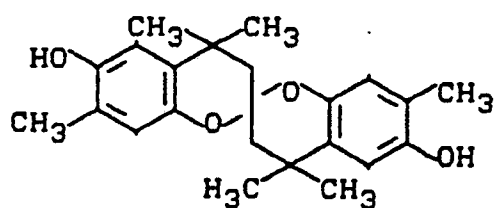
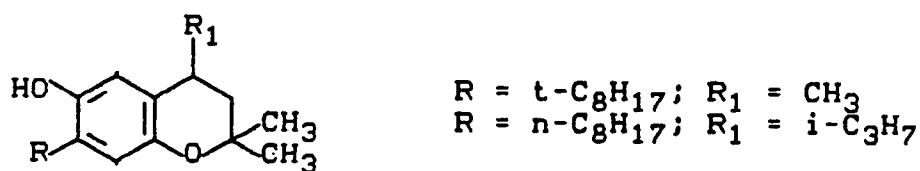
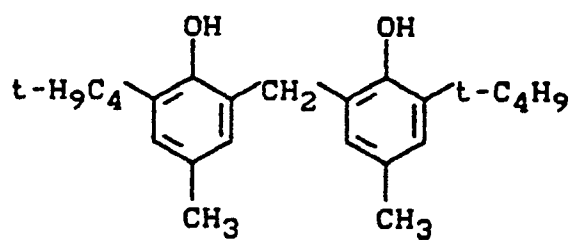
35

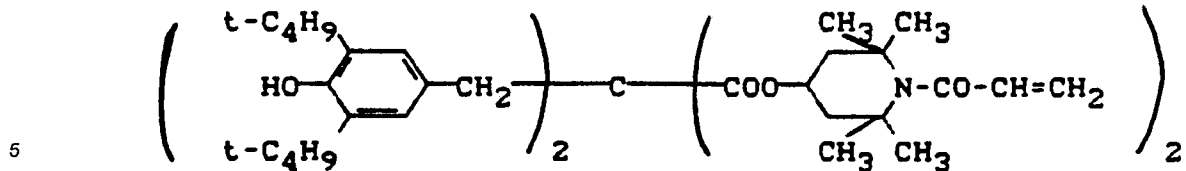
40 Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißenstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers (Research Disclosure 17 643/1978, Kapitel VII) können den folgenden chemischen Stoffklassen angehören: Hydrochinone, 6-Hydroxychromane, 5-Hydroxycumarane, Spirochromane, Spiroindane, p-Alkoxyphenole,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

45 Verbindungen, die sowohl eine sterisch gehinderte Amin-Partialstruktur als auch eine sterisch gehinderte Phenol-Partialstruktur in einem Molekül aufweisen (US-A-4 268 593), sind besonders wirksam zur Verhinderung der Beeinträchtigung (Verschlechterung bzw. Abbau) von gelben Farbbildern als Folge der Entwicklung von Wärme, Feuchtigkeit und Licht. Um die Beeinträchtigung (Verschlechterung bzw. den Abbau) von purpurroten Farbbildern, insbesondere ihre Beeinträchtigung (Verschlechterung bzw. Abbau) als Folge der Einwirkung von Licht, zu verhindern, sind Spiroindane (JP-A-159 644/81) und Chromane, die durch Hydrochinondiether oder -monoether substituiert sind (JP-A-89 835/80) besonders wirksam.

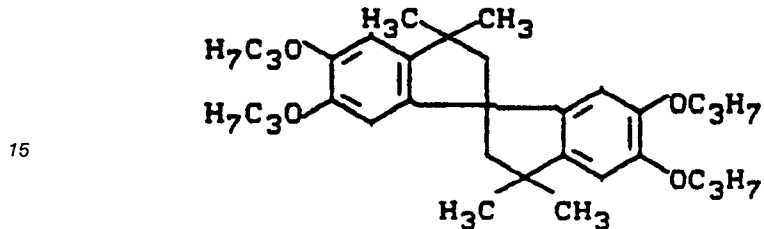
Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind:

55

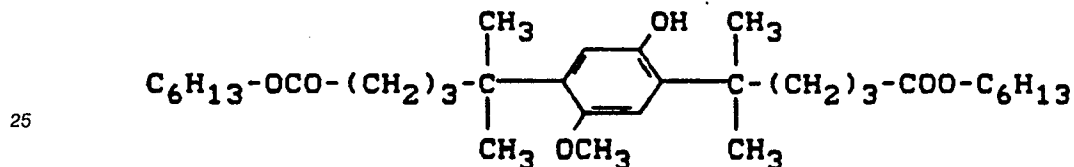




10



20



sowie die als EOP-Fänger aufgeführten Verbindungen.

30 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 USA-2 725 295); Verbindungen vom Carbodiimidtyp (US-A-3 100 704); Carbamoylpyridiniumsalze (DE-A-22 25 230 und DE-A-24 39 551); Carbamoyloxypyridiniumverbindungen (DE-A-24 08 814); Verbindungen mit einer Phosphor-Halogen-Bindung (JP-A-113 929/83); N-Carbonyloximid-Verbindungen (JP-A-43353/81); N-Sulfonyloximido-Verbindungen (US-A-4 111 926), Dihydrochinolinverbindungen (US-A-4 013 468), 2-Sulfonyloxypyridiniumsalze (JP-A-110 762/81), 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); Halogencarboxyaldehyde, wie Mucoclorsäure; Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Di-chlordioxan; und anorganische Härter, wie Chromalaun und Zirkonsulfat.

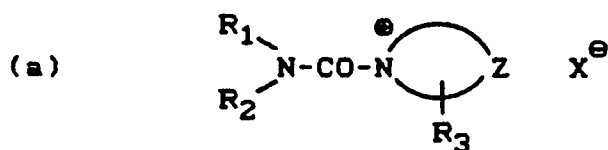
Die Härtung kann in bekannter Weise dadurch bewirkt werden, daß das Härtungsmittel der Gießlösung für die zu härtende Schicht zugesetzt wird, oder dadurch, daß die zu härtende Schicht mit einer Schicht überschichtet wird, die ein diffusionsfähiges Härtungsmittel enthält.

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

Bei diesen mit Gelatine sehr schnell reagierenden Härtungsmitteln handelt es sich z.B. um Carbamoylpyridiniumsalze, die mit freien Carboxylgruppen der Gelatine zu reagieren vermögen, so daß letztere mit

freien Aminogruppen der Gelatine unter Ausbildung von Peptidbindungen und Vernetzung der Gelatine reagieren.

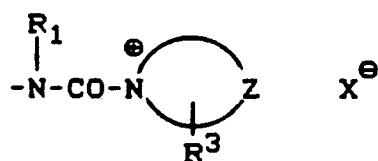
Geeignete Beispiele für Soforthärter sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formeln



worin

R₁ Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

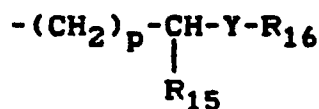
R₂ die gleiche Bedeutung wie R₁ hat oder Alkylen, Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel



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)_n-CONR₁₃R₁₄ oder



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

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

R₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder NR₆R₇,

$$R_8 - \text{COR}_{10}$$
$$R_{10} \quad NR_{11}R_{12}$$

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

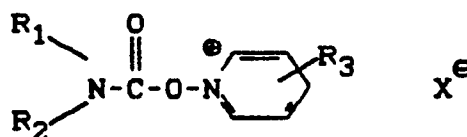
Y O oder NR₁₇ bedeuten oder

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

$X^{\ominus}$ ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist:

(b)



worin

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

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

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

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

20 Farbentwicklerverbindungen 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-

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

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

- 30 Üblicherweise wird das Material unmittelbar nach der Farbentwicklung gebleicht und fixiert. Als Bleichmittel können z.B. Fe(III)-Salze und Fe(III)-Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Eisen-(III)-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B. von Ethylendiamintetraessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintriessigsäure,
- 35 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.

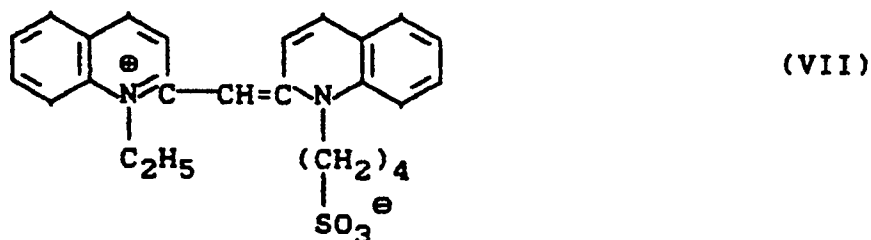
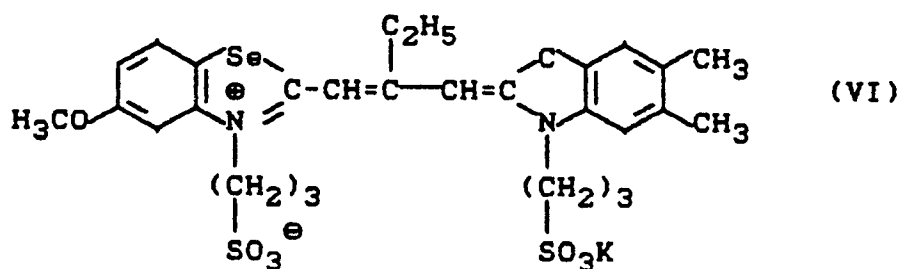
- 40 Günstige Ergebnisse können bei Verwendung eines darauf folgenden Schlußbades, das keinen oder nur wenig Formaldehyd enthält, erhalten werden.

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

- 45 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

- 50 Eine kubische Silberchloridbromidiodidemulsion mit 3 Mol-% Chlorid und 4,5 Mol-% Iodid, bei der der Durchmesser der den Emulsionskörnern volumengleichen Kugeln zu 90 % $>0,40 \mu\text{m}$ und zu 90 % $<0,87 \mu\text{m}$ waren und der am häufigsten vorkommende Durchmesser $0,58 \mu\text{m}$ betrug, wurde mit $8,4 \mu\text{mol}$ Natriumthiosulfat/mol Ag, $6,3 \mu\text{mol}$ Natriumdithiosulfato-aurat (I)/mol Ag und $441 \mu\text{mol}$ Ammoniumthiocyanat/mol Ag bei 58°C zwei Stunden gereift und mit $0,188 \mu\text{mol/mol}$ Ag des Farbstoffs VI und $0,325 \mu\text{mol/mol}$ Ag des Farbstoffs VII spektral sensibilisiert.



Anschließend wurden 2,0 mmol 6-Methyl-4-hydroxy-1,3,3a,7-tetraazainden/mol Ag zugesetzt, um die Emulsion zu stabilisieren. Die Emulsion wurde aufgeteilt.

Verschiedene Anteile dieser Emulsion wurden entsprechend Tabelle 1, Versuche Nr. 1 bis 8, mit Latentbildstabilisatoren versetzt. Diese Anteile wurden jeweils durch Gelatinezusatz auf einen Gelatinegehalt von 221 g Gelatine/mol Ag gebracht, auf pH 6,7 und pAg 9,0 eingestellt, auf einen transparenten Schichtträger aufgetragen (Silberauftrag 32 mmolAg/m²) und mittels einer Schutzschicht gehärtet.

Die Belichtung der Filmproben erfolgte in einem Sensitometer hinter einem ³/2-Stufengraukeil, die Entwicklung bei 20 °C in einem handelsüblichen Schwarzweißentwickler (Refinal) 16 Minuten lang. Zur Feststellung des Lagerverhaltens wurde jeweils eine Probe frisch (= ungelagert, innerhalb von 6 Stunden nach der Belichtung) verarbeitet; jeweils eine zweite Probe wurde belichtet, danach 14 Tage bei 57 °C und 35 % relativer Feuchte gelagert und dann verarbeitet; jeweils eine dritte Probe wurde vor der Belichtung 14 Tage bei 57 °C und 35 % relativer Feuchte gelagert, dann belichtet und innerhalb von 6 Stunden nach der Belichtung verarbeitet.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die heterocyclischen Mercaptoverbindungen I-3 und II-8 einzeln und miteinander kombiniert zwar den Rückgang des latenten Bildes mehr oder weniger verringern, aber die Empfindlichkeit des frischen Materials merklich verringern. Gibt man zu I-3 oder II-8 die Benzselenazoliumverbindung IV-16 dazu, so steigt die Empfindlichkeit des frischen Materials wieder an, wobei gleichzeitig der Rückgang des latenten Bildes weiter verringert wird; der Schleieranstieg bleibt bei diesen Kombinationen gering. Bei der Dreierkombination (Versuch 8) ist das Latentbild am stabilsten und gleichzeitig die Empfindlichkeit des frischen Materials am wenigsten verringert. Die Benzselenazoliumverbindung IV-16 führt alleine angewendet zu einer deutlichen Schleierhöhung bei Lagerung.

Beispiel 2

Mit der in Beispiel 1 angegebenen Emulsion werden die in Tabelle 2 zusammengestellten Versuche durchgeführt. Die heterocyclische Mercaptoverbindung I-4 verringert die Empfindlichkeit des frischen Materials wenig und stabilisiert das latente Bild schwächer als die Verbindung I-3, die Kombination von I-4 mit IV-16 und die Kombination von I-4 mit IV-16 und II-8 führen zu einer durchgreifenden Verbesserung der Latentbildstabilität, wobei die Dreierkombination (Versuch 12) wieder die höchste Empfindlichkeit hat.

Beispiel 3

Mit den heterocyclischen Mercaptoverbindungen I-38 und II-8, der Benzselenazoliumverbindung IV-17 und der in Beispiel 1 angegebenen Emulsion werden die in Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnisse erhalten. Analog zu den vorhergehenden Beispielen wird die beste Latentbildstabilisierung mit der Dreierkombination (Versuch 18) erzielt.

Beispiel 4

Die Benzthiazoliumverbindung IV-9 und die Thiazoliumverbindung V-1 zeigen in Kombination mit der Verbitidung II-8 und einer der Verbindungen I-3, I-4 oder I-38 ähnliche Wirkungen wie die Benzselenazoli-
5 umverbindungen IV-16 und IV-17 (Emulsion wie in Beispiel 1).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Versuchszweck	Ver-	Ver-	Ver-	Ver-	Ver-	Erfin-	Erfin-	Erfin-	Ver-	Ver-	Erfin-	Erfin-
(Vergleich, Erfindung)	gleich	gleich	gleich	gleich	gleich	dung	dung	dung	gleich	gleich	dung	dung
Stabilisator	μmol Stabilisator / mol Silberhalogenid											
II-8	-	360	-	-	180	360	-	180	-	180	-	180
IV-16	-	-	360	-	-	360	360	360	-	-	360	360
IV-17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IV-9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
I-3	-	-	-	360	180	-	360	180	-	-	-	-
I-4	-	-	-	-	-	-	-	-	360	180	360	180
I-38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Empfindlichkeit E												
(frisch)	45,8	44,9	46,4	44,3	44,9	45,0	44,8	45,2	45,4	45,2	44,9	45,7
Schleier S (frisch)	0,06	0,04	0,04	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02	0,04	0,02	0,03	0,03
Δ E (belichtet gelagert)	-4,1	-2,4	-1,0	-0,8	-2,0	-0,6	+0,4	-0,1	-2,2	-2,1	-0,4	-0,2
Δ S (belichtet gelagert)	+0,01	0,00	+0,13	+0,01	0,00	+0,01	+0,03	+0,03	0,00	+0,01	+0,04	+0,04
Δ E (unbelichtet gelagert)	+1,1	-0,2	-0,3	+0,3	+0,2	+0,2	+0,3	+0,2	+0,3	+0,2	+0,2	+0,2
Δ S (unbelichtet gelagert)	+0,01	0,00	+0,15	+0,02	0,00	+0,01	+0,03	+0,03	0,00	+0,01	+0,04	+0,04

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Versuch Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Versuchszweck	Ver-	Ver-	Ver-	Ver-	Erfin-	Erfin-	Erfin-	Erfin-	Erfin-	Erfin-	Ver-	Erfin-
(Vergleich, Erfindung)	gleich	gleich	gleich	dung	dung	dung	gleich	dung	dung	dung	gleich	dung
Stabilisator	$\mu\text{mol Silberhalogenid}$											
II-8	-	-	180	360	-	180	-	180	180	180	-	180
IV-16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IV-17	360	-	-	360	360	360	-	-	-	-	-	-
IV-9	-	-	-	-	-	-	360	360	360	360	-	-
V-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	360	360
I-3	-	-	-	-	-	-	-	180	-	-	-	180
I-4	-	-	-	-	-	-	-	-	180	-	-	-
I-38	-	360	180	-	360	180	-	-	-	180	-	-
Empfindlichkeit E												
(frisch)	46,9	44,3	45,0	45,2	44,9	45,6	46,3	45,1	45,7	45,1	46,2	45,3
Schleier S (frisch)	0,06	0,02	0,02	0,02	0,05	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,05	0,03
ΔE (belichtet gelagert)	-1,3	-0,8	-1,4	-0,4	+0,7	+0,2	-1,4	-0,6	-0,8	-0,6	-1,5	-0,7
ΔS (belichtet gelagert)	+0,30	0,00	0,00	+0,03	+0,07	+0,05	+0,18	+0,02	+0,02	+0,01	+0,21	+0,01
ΔE (unbelichtet gelagert)	-0,4	+0,3	+0,3	+0,1	-0,4	0,0	-0,3	+0,4	+0,4	+0,2	-0,3	+0,5
ΔS (unbelichtet gelagert)	+0,34	+0,01	+0,01	+0,04	+0,07	+0,05	+0,21	+0,02	+0,02	+0,01	+0,24	+0,01

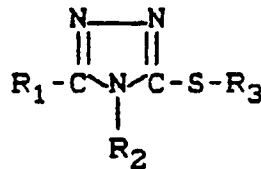
Tabelle 1 (Fortsetzung)

Versuch Nr.	25	26
Versuchszweck	Erfin-	Erfin-
(Vergleich, Erfindung)	dung	dung
Stabilisator	umol Stabilisator / mol Silberhalogenid	
II-8	180	180
IV-16	-	-
IV-17	-	-
IV-9	-	-
V-1	360	360
I-3	-	-
I-4	180	-
I-38	-	180
Empfindlichkeit E (frisch)	45,6	45,0
Schleier S (frisch)	0,04	0,05
Δ E (belichtet gelagert)	-0,8	-0,6
Δ S (belichtet gelagert)	0,00	0,00
Δ E (unbelichtet gelagert)	+0,5	+0,2
Δ S (unbelichtet gelagert)	+0,01	+0,02

Ansprüche

1. Lichtempfindliches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial mit einem Träger und mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionsschicht sowohl wenigstens eine heterocyclische Mercaptoverbindung als auch mindestens eine farblose Thiazolium-, Selenazolium- oder Tellurazoliumverbindung enthält.

2. Lichtempfindliches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die heterocyclische Mercaptoverbindung, der Formel



5

entspricht, worin

R₁ Wasserstoff; eine Alkylgruppe mit bis zu 9 C-Atomen, die substituiert sein kann, beispielsweise durch
 10 Chlor, Brom, Fluor, Cyan, Hydroxy, Alkoxy wie Methoxy, Alkylthio, Carboxy, Alkoxy-carbonyl, Carbonamido;
 eine Arylgruppe wie Phenyl; eine Aralkylgruppe wie Benzyl; eine Cycloalkylgruppe wie Cyclohexyl; oder
 eine heterocyclische Gruppe wie Furyl, Thienyl, Pyridyl;

R₂ Wasserstoff; Alkyl, das substituiert oder unsubstituiert sein kann; Alkenyl wie Allyl; Aryl wie Phenyl; oder
 eine Aminogruppe - NR₄R₅

15 R₃ Wasserstoff oder eine bei der Entwicklung abspaltbare Gruppe wie -COR₉ oder -COOR₁₀;

R₄, R₅ R₁ oder eine Gruppe -COR₆, -CONHR₇ oder -COOR₈;

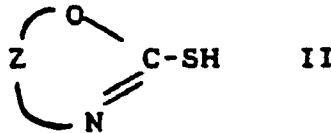
R₆ Alkyl- oder Cycloalkylgruppe mit bis zu acht C-Atomen, die substituiert oder unsubstituiert sein kann,
 beispielsweise Methyl, Butyl, Cyclohexyl Methoxymethyl, Methylmercaptomethyl; Allyl; Benzyl; Aryl
 wie Phenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Sulfonphenyl;

20 R₇ Wasserstoff oder R₆;

R₈, R₉, R₁₀ Alkyl- oder Cycloalkylgruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, mit bis zu 8 C-
 Atomen wie Methyl, Ethyl, Isopropyl; Aryl wie Phenyl bedeuten.

3. Lichtempfindliches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 daß die heterocyclische Mercaptoverbindung der Formel

25

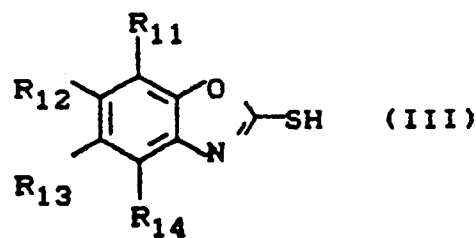


30

worin Z die restlichen Glieder zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten Benzoxazol-,
 Naphtoxazol-, Naphtoxazin- oder phenyl-substituierten Oxazolringes, der im aromatischen Teil wenigstens
 eine saure Gruppe enthält, bedeutet.

35 4. Lichtempfindliches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 daß die heterocyclische Mercaptoverbindung der Formel

40



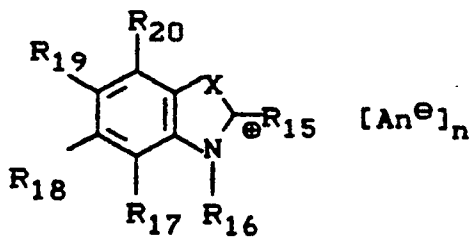
45

worin

R₁₁ bis R₁₄ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Alkyl bedeuten und wobei zwei der Substi-
 50 tuenten R₁₁-R₁₄ zusammen den Rest zur Vervollständigung eines Ringes, insbesondere eines ankonden-
 sierten Phenylringes bedeuten können, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Substituenten R₁₁-R₁₄
 einen sauren Substituenten enthält oder ein saurer Substituent ist.

5. Lichtempfindliches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 daß die Thiazolium-, Selenazolium- und Tellurazoliumverbindungen der Formel

55



entspricht, worin

X S, Se, Te

R₁₅ H, Alkyl oder Alkenyl mit bis zu 8 C-Atomen, die auch substituiert sein können

R₁₆ Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl mit bis zu 8 C-Atomen, die auch substituiert sein können durch Hydroxy, Alkoxy, Carboxy, Cabalkoxy, Sulfo oder Halogen

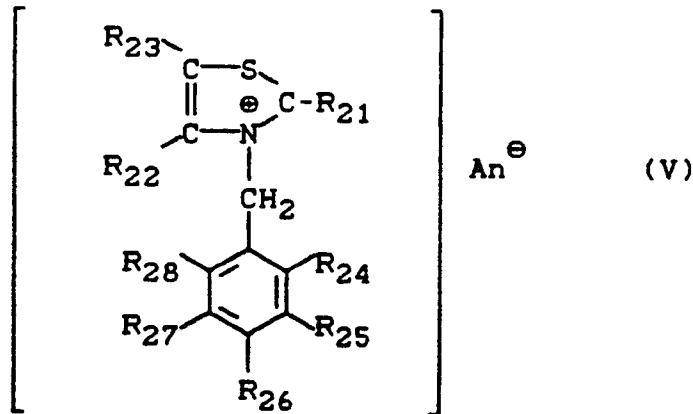
R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀ H, Methyl, Ethyl, Halogen, Methoxy, Carboxy, Carbomethoxy, Carbamoyl, Hydroxy, Cyan, Acetamido oder

R₇ und R₁₈, R₁₈ und R₁₉ bzw. R₁₉ und R₂₀ paarweise zusammen, die zu einem nicht heterocyclischen 5- oder 6-Ring erforderlichen Ringglieder,

$\text{An}^{\ominus}$ ein Anion und

n O für den Fall, daß R_{16} einer Sulfogruppe enthält, und sonst 1 bedeuten.

6. Lichtempfindliches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Thiazoliumverbindungen der Formel



entsprechen, worin

R₂₁, R₂₂, R₂₃ H, Alkyl oder Alkenyl mit bis zu 8 C-Atomen, die auch substituiert sein können,

R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈ H, Methyl, Ethyl, Halogen, Cyan, Methoxy, Ethoxy bedeuten.

7. Lichtempfindliches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionsschicht sowohl mindestens eine heterocyclische Mercaptoverbindung nach Anspruch 2 als auch mindestens eine heterocyclische Mercaptoverbindung nach Anspruch 3 enthält.

8. Lichtempfindliches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidschicht sowohl mindestens eine heterocyclische Mercaptoverbindung nach Anspruch 2 als auch mindestens eine heterocyclische Mercaptoverbindung nach Anspruch 4 enthält.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-4 237 214 (H. MIFUNE et al.) * Spalte 2, Zeilen 3-33, insbesondere Strukturformel II; Spalte 5, Zeile 54; Strukturformeln II-3 bis II-16; Spalte 19, Zeilen 3-10 * ---	1,5,6	G 03 C 1/34
X	EP-A-0 154 293 (FUJI PHOTO FILM CO.) * Seite 23, Strukturformeln 28,29; Seite 43, Zeile 8 * ---	1,2	
P,X	EP-A-0 317 886 (AGFA-GEVAERT) * Seite 4, Strukturformeln 2,5,8; Seite 14, Zeile 15 * ---	1-4	
P,X	EP-A-0 334 162 (KONICA CORP.) * Seite 5, Zeilen 39-46; Seite 6, Strukturformeln C,D; Strukturformeln D6,D8,D12; Seite 15, Zeilen 38-40; Seite 19, Zeile 23 * ---	1-4	
Y	RESEARCH DISCLOSURE, Dezember 1978, Seiten 22-31, Zusammenfassung Nr. 17643, Industrial Opportunities, Havant, Hampshire, GB: "Photographic silver halide emulsions, preparations, addenda, processing and systems" * Seite 25, Zeile 11 * ---	1-4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) G 03 C
Y	EP-A-0 157 322 (AGFA-GEVAERT) * Seite 4, Strukturformel I; Seite 8, Zeile 19 - Seite 9, Zeile 4 * ---	1,2	
Y	EP-A-0 234 392 (AGFA-GEVAERT) * Seite 3, Strukturformel I; Seite 5, Strukturformel II; Seiten 6-9, Tabelle; Seite 9, Zeilen 21-32 * --- -/-	1,3,4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-01-1990	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 : mündliche 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	



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	GB-A-1 324 624 (AGFA-GEVAERT) * Seite 5, Strukturformel 9; Seite 7, Strukturformel 25; Seite 9, Zeilen 43-62; Seite 10, Strukturformel II * -----	1, 3, 4, 5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-01-1990	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 Patentedokument, 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	