

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 437 818 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90125261.9**

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 7/36, G03C 7/396**

(22) Anmeldetag: **21.12.90**

(30) Priorität: **13.01.90 DE 4000844**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.07.91 Patentblatt 91/30

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

W-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: **Mäder, Helmut, Dr.**
Theodor-Storm-Weg 1

W-5068 Odenthal(DE)

Erfinder: **Kunitz, Friedrich-Wilhelm, Dr.**
Hilfringhauser Strasse 21

W-5632 Wermelkirchen(DE)

Erfinder: **Liebe, Werner, Dr.**
Am Thelenhof 28

W-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Nittel, Fritz, Dr.**

Emil-Nolde-Strasse 76

W-5090 Leverkusen 1(DE)

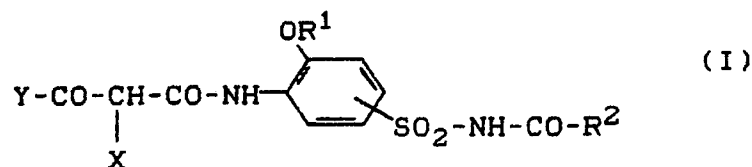
Erfinder: **Rockser, Dieter**

Neukirchener Strasse 20

W-5653 Lechlingen 1(DE)

(54) **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

(57) Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und einem dieser zugeordneten diffusionsfesten Gelbkuppler der Formel



worin

- Y einen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest,
- X ein Wasserstoffatom oder eine bei Farbkupplung abspaltbare Gruppe,
- R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
- R² einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

bedeuten, wobei die Alkylreste R¹ und R² zusammen wenigstens 12 C-Atome aufweisen, der in einer flüssigen, estergruppenhaltigen Verbindung mit einem Molekulargewicht von wenigstens 350 gelöst ist, ergibt auch in einem Schnellprozeß (Entwicklung in weniger als 60 Sekunden) einen Gelbfarbstoff in hoher Farbdichte, der besonders lichtecht, darkfading- und tropenstabil ist und weniger Gießfehler erzeugt.

EP 0 437 818 A2

FARBFOTOGRAFISCHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL

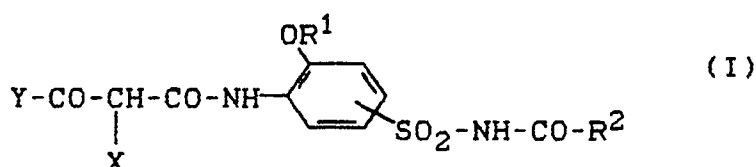
Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht und einem diffusionsfesten α -Acylacetanilid-Gelbkuppler, dessen Anilidgruppe mit einer N-Acylsulfamoylgruppe substituiert ist, der in einem bestimmten organischen Lösungsmittel gelöst ist.

Es ist bekannt, farbige fotografische Bilder durch chromogene Entwicklung herzustellen, d.h. dadurch, daß man bildmäßig belichtete Silberhalogenidemulsionsschichten in Gegenwart geeigneter Farbkuppler mittels geeigneter farbbildender Entwicklersubstanzen - sogenannter Farbentwickler - entwickelt, wobei das in Übereinstimmung mit dem Silberbild entstehende Oxidationsprodukt der Entwicklersubstanzen mit dem Farbkuppler unter Bildung eines Farbstoffbildes reagiert. Als Farbentwickler werden gewöhnlich aromatische, primäre Aminogruppen enthaltende Verbindungen, insbesondere solche vom p-Phenylendiamintyp, verwendet.

An die Farbkuppler, sowie an die daraus durch chromogene Entwicklung erhaltenen Farbstoffe werden in der Praxis eine Reihe von Forderungen gestellt. So soll die Kupplungsgeschwindigkeit der Farbkuppler mit dem Oxidationsprodukt des Farbentwicklers möglichst groß sein und es soll eine möglichst hohe maximale Farbdichte erzielt werden können. Die Farbkuppler sowie die daraus erhaltenen Farbstoffe müssen hinreichend stabil sein gegenüber Licht, erhöhter Temperatur und Feuchtigkeit. Dies gilt sowohl für frisches Material, als auch für verarbeitetes Material. Beispielsweise darf der in den Bildweißen des verarbeiteten Materials noch vorhandene restliche Kuppler nicht vergilben. Außerdem sollten die Farbstoffe hinreichend beständig sein gegenüber gasförmigen reduzierenden oder oxidierenden Agentien. Sie müssen ferner diffusionsfest in der Bildschicht verankert sein und sollen sich bei der chromogenen Entwicklung als möglichst feines Korn abscheiden. Schließlich müssen die aus den Farbkupplern bei der chromogenen Entwicklung entstehenden Farbstoffe eine günstige Absorptionskurve aufweisen mit einem Maximum, das der Farbe des jeweils gewünschten Teilbildes entspricht, und möglichst geringen Nebenabsorptionen.

In besonderem Maße gelten die genannten Forderungen für Gelbkuppler, weil diese in farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien vielfach in der obersten farberzeugenden Schicht angeordnet sind und damit nicht nur besonders stark den Umwelteinflüssen ausgesetzt sind, sondern auch die darunterliegenden Schichten insbesondere hinsichtlich der Schärfe beeinflussen. Es sind daher alle Maßnahmen von Vorteil, durch die die Schichtbelastung besonders der gelbkupplerhaltigen Schicht reduziert werden kann. Aus diesem Grund ist die Verwendung von 2-Äquivalent-Gelbkupplern besonders vorteilhaft.

Unter den bekannten Gelbkupplern sind insbesondere Verbindungen der Formel (I)



worin

- Y einen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest,
- X ein Wasserstoffatom oder eine bei Farbkupplung abspaltbare Gruppe,
- R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
- R² einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

bedeuten, wobei die Alkylreste R¹ und R² zusammen wenigstens 12 C-Atome aufweisen, vorteilhaft, weil sie große Empfindlichkeit, dark-fading-Stabilität und Tropenstabilität zeigen und in benzylalkoholfreier Entwicklung eine steile Gradation neben großer Farbdichte erzeugen.

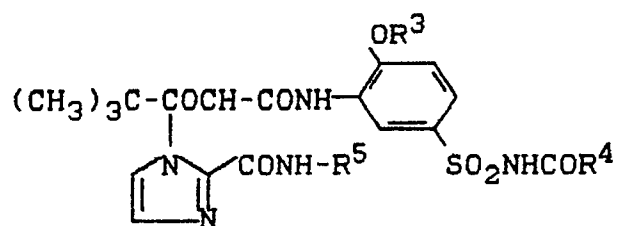
Ein durch Y dargestellter aliphatischer Rest ist bevorzugt ein tert.-Alkylrest, insbesondere tert.-Butyl. Ein durch Y dargestellter cycloaliphatischer Rest ist beispielsweise ein Cyclohexyl-, Norbornyl- oder Adamantylrest.

Eine durch X dargestellte bei Farbkupplung abspaltbare Gruppe ist bevorzugt eine über ein Sauerstoffatom oder über ein Stickstoffatom, insbesondere ein Ringstickstoffatom angeknüpfte cyclische Gruppe, z.B. ein über ein Ringstickstoffatom angeknüpfter, gegebenenfalls substituierter 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer Ring. Solche auch als Fluchtgruppen bezeichnete abspaltbare Gruppen verleihen üblicherweise dem Kuppler das Verhalten eines 2-Äquivalentkupplers, d.h. der Kuppler benötigt zur Farbkupplung nur halbsoviel entwickelbares Silberhalogenid, wie der entsprechende 4-Äquivalentkuppler, bei dem X ein Wasserstoffatom bedeutet. Zu den Fluchtgruppen zählen auch solche, die fotografisch wirksam sind und beispielsweise

die Entwicklung hemmen oder beschleunigen.

Die Kuppler sind aus US-A-4 617 256 bekannt.

Bevorzugte Kuppler entsprechen der Formel



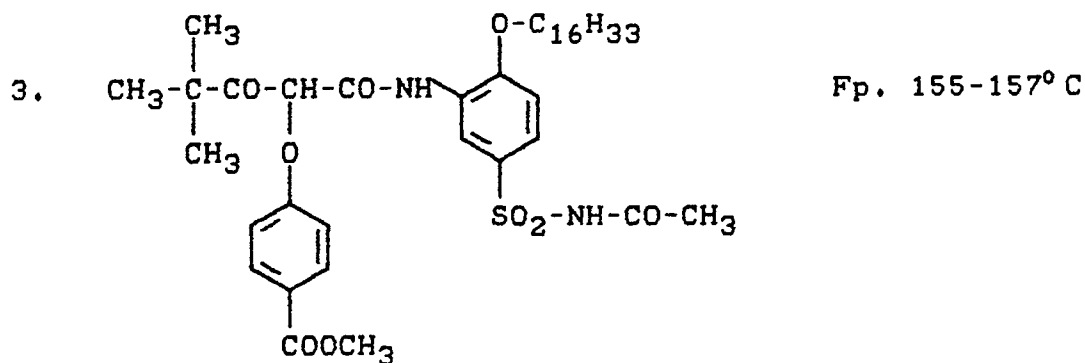
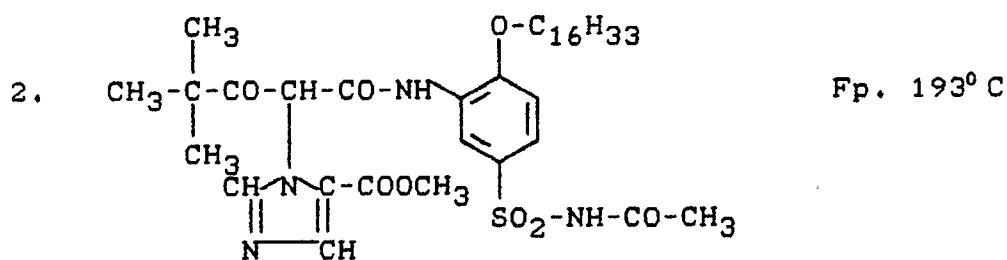
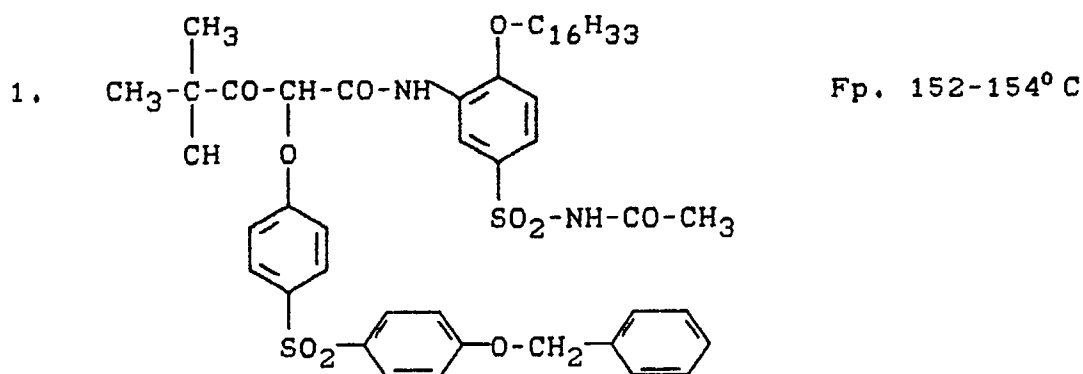
worin

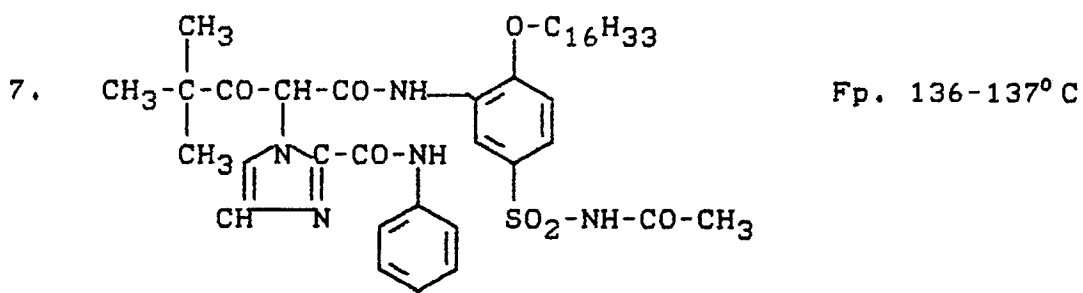
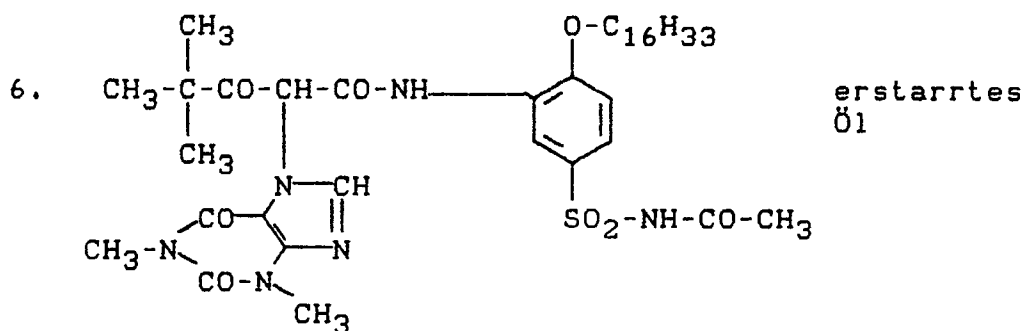
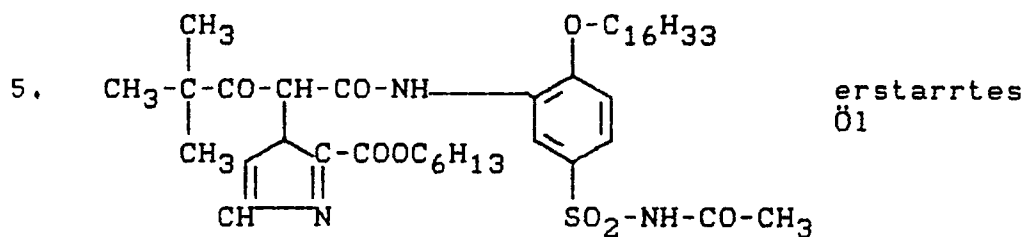
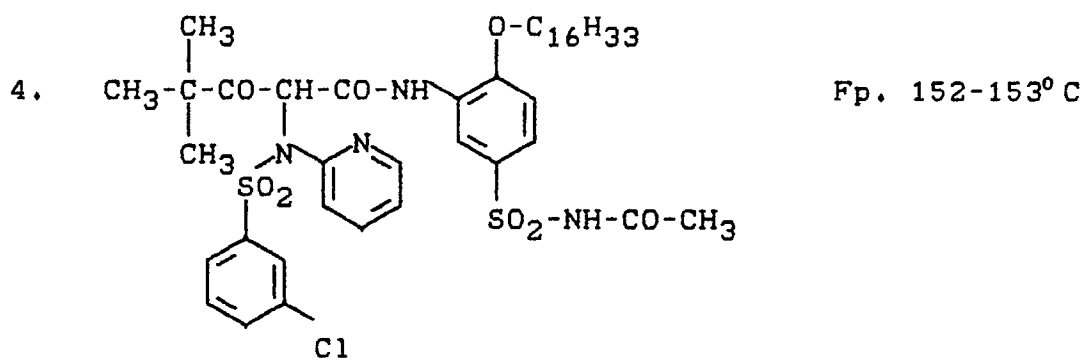
R³ C₁₁-C₂₀-Alkyl,

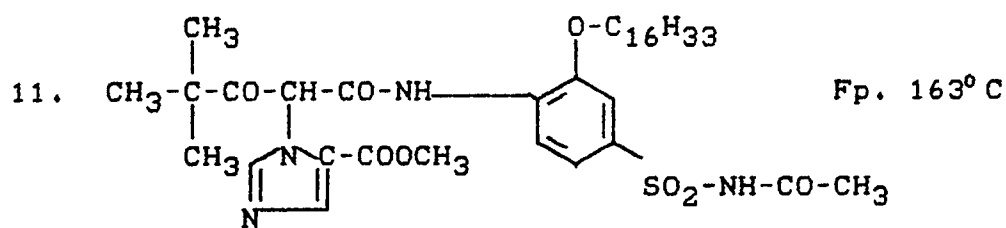
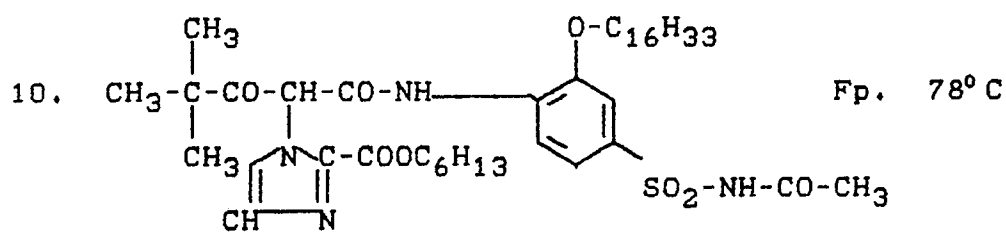
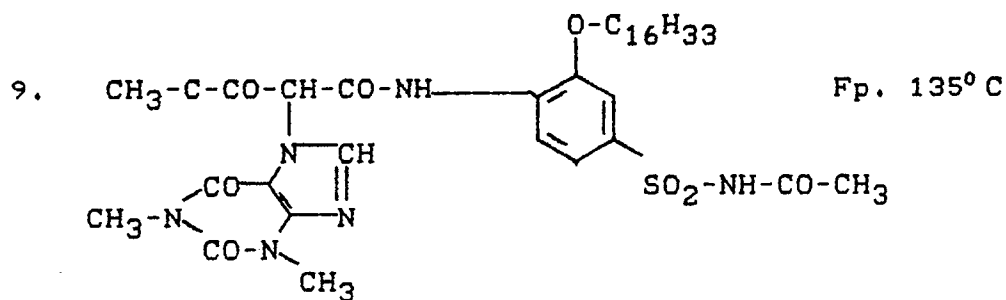
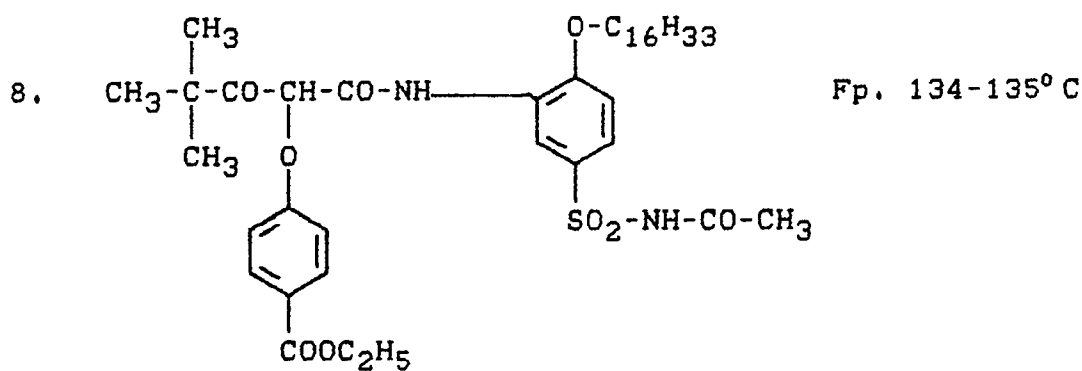
R⁴ C₁-C₄-Alkyl und

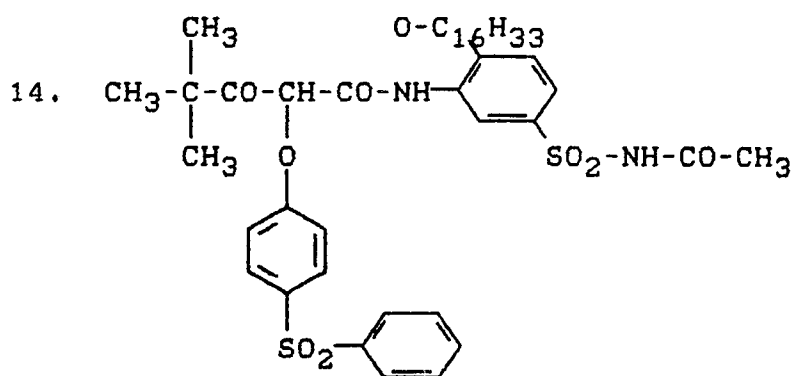
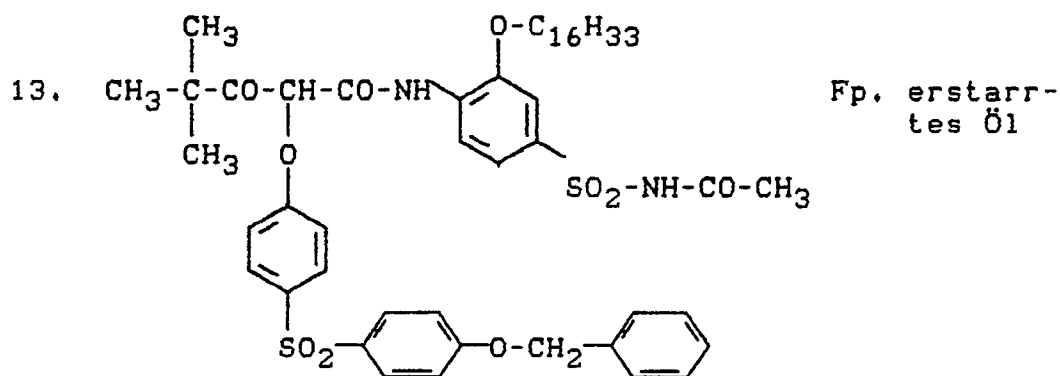
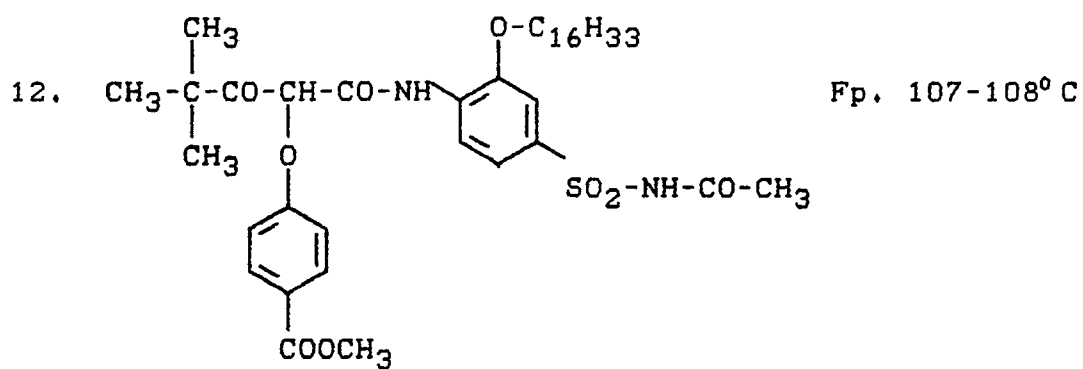
R⁵ ein gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten.

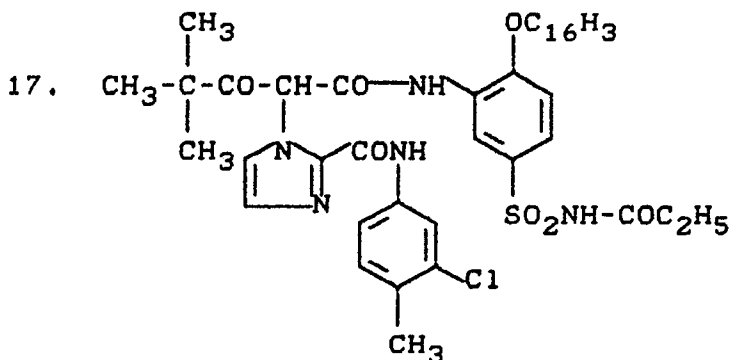
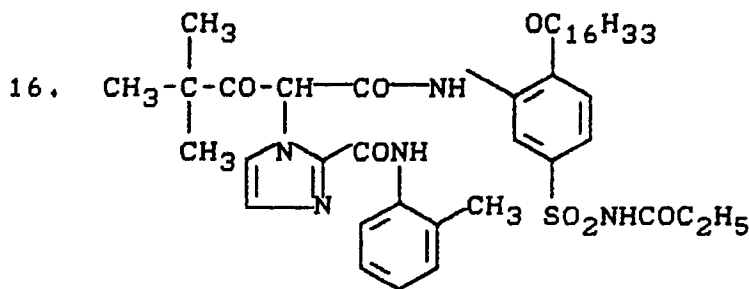
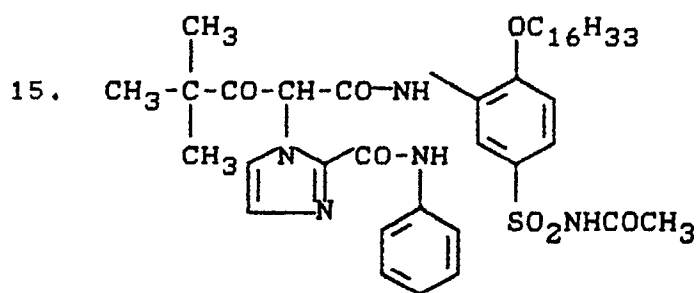
Als Beispiele dieser Gelbkuppler seien die folgenden Verbindungen genannt:











Die Kuppler der Formel (I) zeigen den Nachteil, daß die mit den üblichen Farbentwicklern der p-Phenylendiaminreihe aus ihnen erzeugten Farbstoffe unbefriedigende Lichtechnheiten aufweisen. Außerdem sind diese Kuppler in gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Trikresylphosphat schwerlöslich, was zu kristallinen Ausscheidungen und somit zu Gießfehlern (sogenannte Punktfehler) führt.

Aufgabe der Erfindung war daher, diese Nachteile zu beheben, ohne daß die positiven Eigenschaften dieser Kupplerklasse verloren gehen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß diese Aufgabe durch die Wahl eines bestimmten Kupplerlösungsmittels ("Ölbildner"), gelöst werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht und einem diffusionsfesten Kuppler der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß als Ölbildner für die Farbkuppler der Formel (I) flüssige estergruppenhaltige Verbindungen eingesetzt werden, die ein Molekulargewicht von wenigstens 350 aufweisen.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Ölbildnern um Mono- oder Diester aus aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen oder araliphatischen Alkoholen oder um Polyester aus aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen.

Das Molekulargewicht ist an sich nach oben unbegrenzt, solange die estergruppenhaltigen Verbindungen flüssig sind. Vorzugsweise übersteigt das Molekulargewicht den Wert 1200 nicht.

Geeignete Ölbildner sind z.B. Dinonyladipat, Dinonylphthalat, Octadecylenbernsteinsäuremonobenzylester und Polymere aus Adipinsäure oder Phthalsäure und Diolen, z.B. Butandiol und/oder Pentandiol. Bis zu 30 Gew.-% des Ölbildners können durch andere Ölbildner, z.B. Trikresylphosphat oder Polyalkylenglykole ersetzt sein. Vorzugsweise werden die Gelbkuppler aber nur in dem erfindungsgemäßen Ölbildner gelöst.

Bei der Herstellung des lichtempfindlichen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials werden die diffusionsfesten Gelbkuppler der vorliegenden Erfindung gelöst in den erfindungsgemäßen Ölbildnern gegebenfalls in Anwesenheit eines Netz- oder Dispergiermittels in bekannter Weise in die Gießlösung der Silberhalogenidemulsionsschichten oder anderer Kolloidschichten eingearbeitet. Die hydrophile Gießlösung

kann selbstverständlich neben dem Bindemittel andere übliche Zusätze enthalten. Die Lösung des Farbkupplers braucht nicht direkt in die Gießlösung für die Silberhalogenidemulsionsschicht oder eine andere wasserdurchlässige Schicht dispergiert zu werden; sie kann vielmehr auch vorteilhaft zuerst in einer wäßrigen nicht-lichtempfindlichen Lösung eines hydrophilen Kolloids dispergiert werden, worauf das erhaltene Gemisch mit der Gießlösung für die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht oder einer anderen wasserdurchlässigen Schicht vor dem Auftragen vermischt wird.

Als lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionen eignen sich Emulsionen von Silberchlorid, Silberbromid oder Gemische davon, evtl. mit einem geringen Gehalt an Silberiodid bis zu 10 Mol-% in einem der üblicherweise verwendeten hydrophilen Bindemittel. Als Bindemittel für die fotografischen Schichten wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere natürliche oder synthetische Bindemittel ersetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Vorteile werden besonders deutlich, wenn das erfindungsgemäße Colormaterial in den lichtempfindlichen Schichten nur Silberhalogenidemulsion mit mindestens 95 Mol-% Silberchlorid enthält.

Die Emulsionen können in der üblichen Weise chemisch und spektral sensibilisiert sein.

Die lichtempfindliche Schicht, der der erfindungsgemäße Gelbkuppler zugeordnet ist, ist insbesondere blausensibilisiert.

Das farbfotografische Material, das vorzugsweise einen reflektierenden Träger enthält, enthält außerdem wenigstens eine grünpfindliche Schicht, der ein Purpurkuppler zugeordnet ist und wenigstens eine rotfindliche Schicht, der ein Blaugrünkuppler zugeordnet ist sowie gegebenenfalls Zwischen- und Schutzschichten.

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 Rhodaniongruppe.

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 Farentwickleroxidaionsprodukten 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 Farentwickleroxidaionsprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei entweder direkt oder nachdem aus dem primär abgespaltenen Rest eine oder mehrere weitere Gruppen abgespalten worden sind (z.B. DE-A-27 03-145, DE-A-28 55 697, DE-A-31 05 026, DE-A-33 19 428), eine bestimmte erwünschte fotografische Wirksamkeit entfaltet, z.B. als Entwicklungsinhibitor oder -accelerator. Beispiele für solche 2-Äquivalentkuppler sind die bekannten DIR-Kuppler wie auch DAR-bzw. FAR-Kuppler.

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp.

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

Die Einarbeitung der Blaugrün- und Purpurkuppler kann in der gleichen Weise und mit den gleichen Ölbildnern wie bei den Gelbkupplern erfolgen.

Geeignete Ölbildner für Purpur- und Blaugrünkuppler sind zusätzlich andere Phthalsäurealkylester, Phosphonsäureester, Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoesäureester, Amide, Fettsäureester, Trimesinsäureester, Alkohole, Phenole, Anilinderivate und Kohlenwasserstoffe.

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

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

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

Bei dem als lichtempfindlicher Bestandteil in dem fotografischen Material befindliche Silberhalogenid kann es sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke 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. Silberbenzotriazolot 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.

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. Komplexmierungsmittel und/oder Farbstoffe lassen sich zu jedem beliebigen Zeitpunkt unwirksam machen, z.B. durch Änderung des pH-Wertes oder durch eine oxidative Behandlung.

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

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

Dabei kann die chemische Sensibilisierung unter Zusatz von Verbindungen von Schwefel, Selen, Tellur und/oder Verbindungen der Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems (z.B. Gold, Platin, Palladium, Iridium) erfolgen, weiterhin können Thiocyanatverbindungen, oberflächenaktive Verbindungen, wie Thioether, heterocyclische Stickstoffverbindungen (z.B. Imidazole, Azaindene) oder auch spektrale Sensibilisatoren (beschrieben z.B. bei F. Hamer "The Cyanine Dyes and Related Compounds", 1964, bzw. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 18, S. 431 ff. und Research Disclosure Nr. 17643,

Abschnitt III) zugegeben werden. Ersatzweise oder zusätzlich kann eine Reduktionssensibilisierung unter Zugabe von Reduktionsmitteln (Zinn-II-Salze, Amine, Hydrazinderivate, Aminoborane, Silane, Formamidinsulfonsäure) durch Wasserstoff, durch niedrigen pAg (z.B. kleiner 5) und/oder hohen pH (z.B. über 8) durchgeführt werden.

- 5 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. 10 Phot. 47 (1952), S. 2-58 beschrieben worden. Weiter können als Antischleiermittel Salze von Metallen wie Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyclen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, gegebenenfalls substituierte Benzotriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyclen, z.B. Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercap- 15 topyrimidine, 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, 20 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 Gleiteigen- 25 schaften, zum Emulgieren der Dispersion, zur Verhinderung der Adhäsion und zur Verbesserung der fotografischen Charakteristika (z.B. Entwicklungsbeschleunigung, hoher Kontrast, Sensibilisierung usw.). Neben natürlichen oberflächenaktiven Verbindungen, z.B. Saponin, finden hauptsächlich synthetische oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) Verwendung: nicht-ionische Tenside, z.B. Alkylendioxydverbindungen, Glycerinverbindungen oder Glycidolverbindungen, kationische Tenside, z.B. höhere Alkylamine, quartäre 30 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.

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

UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen einerseits die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch 40 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), 45 Butadienverbindungen (US-A-4 045 229) oder Benzoxazolverbindungen (US-A-3 700 455).

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 50 Natur enthalten, z.B. als Mattierungsmittel oder als Abstandhalter (DE-A-33 31 542, DE-A-34 24 893, Research Disclosure 17 643, (Dez. 1978), Kapitel XVI).

Der mittlere Teilchendurchmesser der Abstandhalter liegt insbesondere im Bereich von 0,2 bis 10 µm. Die Abstandhalter sind wasserunlöslich und können alkalilöslich oder 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 55 Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat.

Die Schichten des fotografischen Materials können mit den üblichen Härtungsmitteln gehärtet werden. Geeignete Härtungsmittel sind z.B. Formaldehyd, Glutaraldehyd und ähnliche Aldehydverbindungen, Diacetyl, Cyclopentadion und ähnliche Ketonverbindungen, Bis-(2-chlorethylharnstoff), 2-Hydroxy-4,6-dichlor-

1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die reaktives Halogen enthalten (US-A-3 288 775, US-A-2 732 303, GB-A-974 723 und GB-A-1 167 207) Divinylsulfonverbindungen, 5-Acetyl-1,3-diacryloylhexahydro-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die eine reaktive Olefinbindung enthalten (US-A-3 635 718, US-A-3 232 763 und GB-A-994 869); N-Hydroxymethylphthalimid und andere N-Methylolverbindungen (US-A-2 732 316 und US-A-2 586 168); Isocyanate (US-A-3 103 437); Aziridinverbindungen (US-A-3 017 280 und US-A-2 983 611); Säurederivate (US-A-2 725 294 und US-A-2 725 295); Verbindungen vom Carbodiimidtyp (US-A-3 100 704); Carbamoylpyridiniumsalze (DE-A-22 25 230 und DE-A-24 39 551); Carbamoyloxypyridiniumverbindungen (DE-A-24 08 814); Verbindungen mit einer Phosphor-Halogen-Bindung (JP-A-113 929/83); N-Carbonyloximid-Verbindungen (JP-A-43353/81); N-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 Mucocochlorsäure; Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Di-chlordioxan; und anorganische Härter, wie Chromalaun und Zirkonsulfat.

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

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

Farbfotografische Negativmaterialien werden üblicherweise durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Wässern oder durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Stabilisieren ohne nachfolgende Wässerung verarbeitet, wobei Bleichen und Fixieren zu einem Verarbeitungsschritt zusammengefaßt sein können. Als Farbentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethin- bzw. Indophenolfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farbentwicklerverbindungen sind aromatische, mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-methansulfonamidoethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-hydroxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-Ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3106 (1951) und G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seite 545 ff. beschrieben.

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

Üblicherweise wird das Material unmittelbar nach der Farbentwicklung gebleicht und fixiert. Als Bleichmittel können z.B. Fe(III)-Salze und Fe(III)-Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Eisen-(III)-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B. von Ethylendiamintetraessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintrisessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignete als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate und Peroxide, z.B. Wasserstoffperoxid.

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

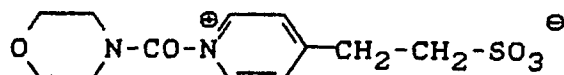
Günstige Ergebnisse können bei Verwendung eines darauf folgenden Schlußbades, das keinen oder nur wenig Formaldehyd enthält, erhalten werden.

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

Beispiel 1

Jeweils 8 mMol der nachstehend aufgeführten Kuppler wurden in 15 ml Essigester, 5 ml des nachstehend angegebenen Ölbildners und 5 ml einer 10 gew.-%igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes einer C₁₂-Alkylnaphthylsulfonsäure gelöst und bei 60 °C in 150 ml 7,5 gew.-%iger wäßriger Gelatinelösung emulgiert. Dem fertigen Emulgat wurde 126 ml einer Silberbromidchloridemulsion (99 Mol-% AgCl), mit einem Silbergehalt der 6,8 g AgNO₃ entspricht, zugesetzt. Diese Gießlösung wurde bei 40 °C mit einem Auftrag von 1,5 g AgNO₃ pro m² auf ein polyethylenbeschichtetes Papier aufgegossen.

Auf diese Schicht wurde eine Schutzschicht von 0,9 g/m² Gelatine und 0,3 g/m² des Härtungsmittels der Formel



aufgetragen und die Proben getrocknet.

Die Proben wurden hinter einem Graustufenkeil belichtet, in dem nachstehend angegebenen Farbewickler entwickelt, anschließend bleichfixiert, gewässert und getrocknet.

Die Ergebnisse der sensitometrischen Prüfen sind in Tabelle 1 angegeben.

Farbentwickler - 45 s - 35° C

5	Triethanolamin	9,0	g/l
	NN-Diethylhydroxylamin	4,0	g/l
	Diethylenglykol	0,05	g/l
10	3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methan- sulfonamidoethyl-anilin-sulfat	5,0	g/l
	Kaliumsulfid	0,2	g/l
	Triethylenglykol	0,05	g/l
15	Kaliumcarbonat	22	g/l
	Kaliumhydroxid	0,4	g/l
	Ethylendiamintetraessigsäure- di-Na-Salz	2,2	g/l
20	Kaliumchlorid	2,5	g/l
	1,2-Dihydroxybenzol-3,4,6- trisulfonsäure-trinatriumsalz	0,3	g/l

auffüllen mit Wasser auf 1.000 ml; pH 10,0

30 Bleichfixierbad - 45 s - 35° C

	Ammoniumthiosulfat	75	g/l
35	Natriumhydrogensulfid	13,5	g/l
	Ammoniumacetat	2,0	g/l
	Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	57	g/l
40	Ammoniak 25 %ig	9,5	g/l
	Essigsäure	9,0	g/l

45 auffüllen mit Wasser auf 1.000 ml; pH 5,5

Wässern - 2 min - 33° C

50

55

Tabelle 1

Probe	Kuppler	Ölbildner	D _{min}	E _{0,6}	G ₁	G ₂	D _{max}	Xe ΔD 1,0	Df ΔD 1,0	Tr ΔD 1,0
1	15	DBP	0,144	1,71	1,76	2,74	2,48	-40	-8	+1
2	15	TKP	0,115	1,72	1,74	2,68	2,48	-28	-10	-1
3	15	DLA	0,116	1,74	1,74	2,70	2,48	-24	-12	+5
4	15	A	0,127	1,73	1,63	2,78	2,68	-23	-8	+1
5	15	B	0,124	1,72	1,62	2,71	2,63	-24	-12	-1
6	15	C	0,125	1,72	1,62	2,83	2,66	-23	-10	+1
7	15	D	0,124	1,72	1,61	2,76	2,68	-30	-10	+1
8	15	E	0,125	1,71	1,64	2,90	2,71	-16	-14	-1
9	15	F	0,115	1,74	1,70	2,99	2,49	-27	-7	+1
10	17	B	0,120	1,75	1,63	2,69	2,56	-27	-10	-1
11	16	B	0,120	1,75	1,62	2,64	2,51	-32	-10	+1
12	V1	B	0,114	1,66	1,54	2,33	2,45	-23	-23	-5

DBP = Dibutylphthalat

TKP = Trikresylphosphat

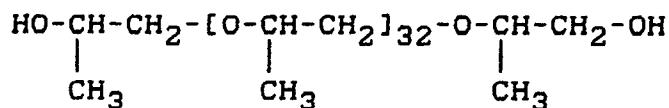
DLA = Diethylauramid

A = Diisononylphthalsäureester

B = Polyester aus Adipinsäure und einer Mischung aus 1,3-, 1,4-Butandiol und 2-Ethylpropandiol-1,3

- C = Polyester aus Phthalsäure und einer Mischung aus Hexandiol-1,6 und Isodecylalkohol
 D = Polyester aus Adipinsäure und einer Mischung aus 1,3-Butylenglykol und 1,6-Hexandiol
 E = 1:1-Mischung aus den Ölformen A und B
 F = 3:1-Mischung aus Ölformer B und dem Polypropylenglykol der Formel

5



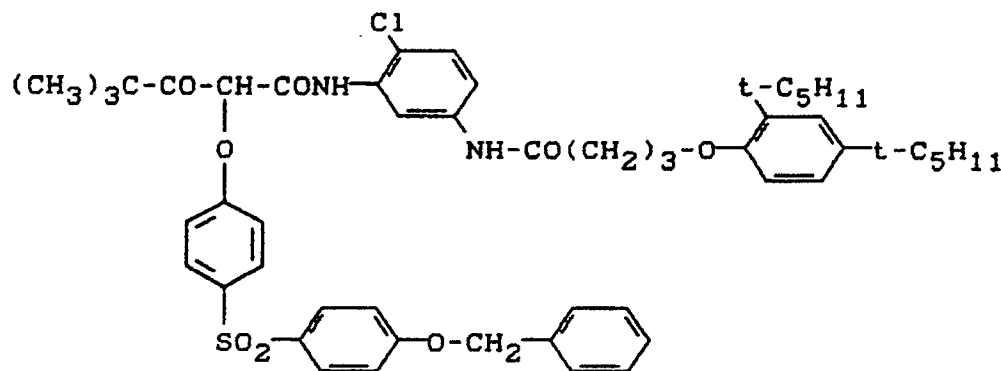
10

$D_{\min}$ = Schleier; $E_{0,6}$ = Empfindlichkeit bei Dichte 0,6; G1 = Schwellengradation; G2 = Schultergradation, $D_{\max}$ = Maximaldichte; Xe = Bestimmung der Lichtechtheit im Xenotest mit $15 \cdot 10^6$ Lux.h; Df = Darkfadingtest 3 Wochen bei 80°C und 40 % rel. Luftfeuchte; Tr = Tropenlagerung 14 Tage bei 60°C und 90 % relativer Feuchte; $\Delta D(1,0)$ = Dichteveränderung bei Dichte 1,0 in %;

15

Kuppler V1 hat die Formel:

20



25

30

Es zeigt sich, daß bei Verwendung von DBP die Lichtechtheit des gebildeten Farbstoffs schlechter ist als mit erfindungsgemäßen Ölformern, daß bei Verwendung von DLA-Nachteile in der Tropenstabilität auftreten und daß der Vergleichskuppler V1 sogar in erfindungsgemäßen Lösungsmitteln niedrige Empfindlichkeit, schlechte Darkfadingstabilität und schlechte Tropenstabilität zeigt. TKP ist hinsichtlich der sensitometrischen Eigenschaften den erfindungsgemäßen Ölbildner vergleichbar, zeigt aber eine gegenüber den erfindungsgemäßen Proben erhöhte Anzahl von Gießfehlern, was in Beispiel 2 gezeigt wird.

35

Die Proben 4 bis 11 sind erfindungsgemäß.

40 Beispiel 2

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

45

1. Schicht (Substratschicht):

0,2 g Gelatine

2. Schicht (blauempfindliche Schicht):

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

50

1,38 g Gelatine

0,95 g Gelbkuppler 15

0,2 g Weißkuppler W-1

0,55 g Ölbildner gemäß Tabelle 2

3. Schicht (Schutzschicht)

55

1,1 g Gelatine

0,06 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,06 g Dibutylphthalat (DBP)

4. Schicht (grünempfindliche Schicht)

grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,6 μm) aus 0,45 g AgNO_3 mit

1,08 g Gelatine

0,41 g Purpurkuppler M-1

5 0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon

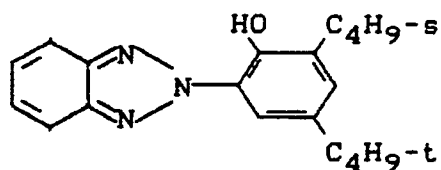
0,34 g DBP

0,20 g TKP

5. Schicht (UV-Schutzschicht)

1,15 g Gelatine

10 0,06 g UV-Absorber der Formel



20 0,045 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,04 g TKP

6. Schicht (rotempfindliche Schicht)

rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 μm) aus 0,3 g AgNO_3 mit

25 0,75 g Gelatine

0,36 g Blaugrünkuppler C-1

0,36 g TKP

7. Schicht (UV-Schicht)

0,35 g Gelatine

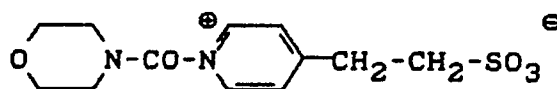
30 0,15 g UV-Absorber wie Schicht 5

0,2 g TKP

8. Schicht (Schutzschicht)

0,9 g Gelatine

0,3 g Härtungsmittel der Formel

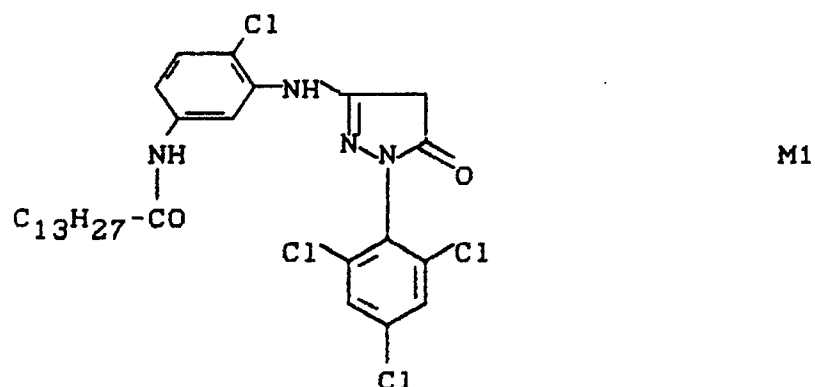


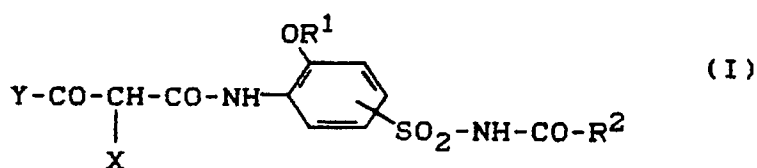
40

45

50

55



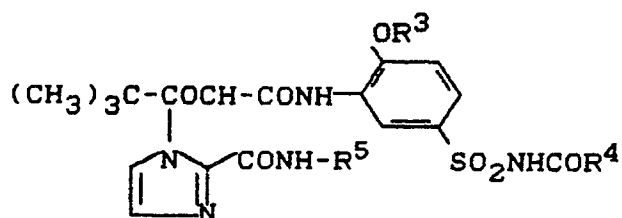


worin

- 10 Y einen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest,
 X ein Wasserstoffatom oder eine bei Farbkupplung abspaltbare Gruppe,
 R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
 R² einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
 15 bedeuten, wobei die Alkylreste R¹ und R² zusammen wenigstens 12 C-Atome aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß als Ölbildner für die Farbkuppler der Formel (I) flüssige, estergruppenhaltige Verbindungen mit einem Molekulargewicht von wenigstens 350 eingesetzt werden.

2. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dessen lichtempfindliche Schichten Silberhalogenidemulsionen mit wenigstens 95 Mol-% Silberchlorid aufweisen.

3. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, wobei der Gelbkuppler der Formel



entspricht, worin

- R³ C₁₁-C₂₀-Alkyl,
 R⁴ C₁-C₄-Alkyl und
 35 R⁵ ein gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten.