



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer : **92810396.9**

⑸ Int. Cl.⁵ : **G03C 1/815**

⑱ Anmeldetag : **26.05.92**

⑳ Priorität : **03.06.91 CH 1642/91**
04.09.91 CH 2600/91

㉓ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
03.03.93 Patentblatt 93/09

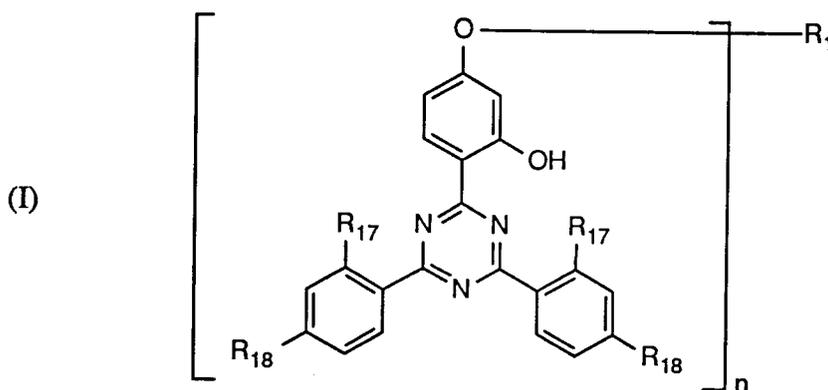
㉔ Benannte Vertragsstaaten :
BE DE FR GB IT NL

㉖ Anmelder : **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

㉗ Erfinder : **Leppard, David G., Dr.**
Route de Bourguillon 6
CH-1723 Marly (CH)
Erfinder : **Slongo, Mario, Dr.**
Sägetrainweg 6
CH-1712 Taffers (CH)
Erfinder : **Toan, Vien Van, Dr.**
Bâtiment Gai-Logis
CH-1745 Lentigny (CH)

⑸④ **UV-Absorber enthaltendes photographisches Material.**

⑸⑦ Photographisches Material wird beschrieben, das auf einem Träger eine blauempfindliche, eine grünempfindliche und/oder eine rot empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls eine Protektionsschicht enthält, wobei zwischen der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht und der Protektionsschicht, beziehungsweise oberhalb der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Schicht mit einem UV-Absorber angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber der Formel



entspricht, worin R₁ und die Reste R₁₇ und R₁₈ und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

Die vorliegende Erfindung betrifft neues photographisches Material, das UV-Absorber, insbesondere vom Mono-2-hydroxyphenyltriazinyltyp enthält.

Bisher in photographischen Materialien als UV-Absorber verwendete Hydroxyphenylbenztriazole zeigten den Nachteil, dass ihre eigene Stabilität gegen Licht unzureichend war. Aus diesem Grund nimmt die Wirksamkeit dieser UV-Absorber mit zunehmender Belichtung ab. Ferner haben in vielen Fällen mangelnde chemische Stabilität, geringe Löslichkeit, zu hohe Eigenfarbe oder zu niedriger Extinktionskoeffizient der Triazine ihre Anwendung in photographischen Materialien verhindert.

Es wurde nun eine Gruppe von Triazin-UV-Absorbern gefunden, die sich überraschenderweise weitgehend frei von solchen Nachteilen erweisen. Sie zeigen eine verbesserte Eigenlichtstabilität und besitzen die Eigenschaft, Bildfarbstoffe und Farbkuppler besser gegen Lichteinwirkung zu schützen als dies mit den üblicherweise in photographischen Materialien verwendeten Hydroxyphenylbenztriazolen und Triazinen möglich war. Insbesondere ist diese Gruppe von Triazinen geeignet, die Stabilität der Magenta- und Cyanschicht photographischer Materialien zu erhöhen, indem sie z.B. in Schichten, welche über der Magenta- oder Cyanschicht angebracht sind, oder direkt in die Cyanschicht eingelagert werden.

Die erfindungsgemässen UV-Absorber können für alle Arten photosensitiven Materials verwendet werden. Beispielsweise können sie für Farbpapier, Farbumkehrpapier, Direkt-Positiv-Farbmaterial, Farbnegativfilm, Farbpositivfilm, Farbumkehrfilm und weitere eingesetzt werden. Unter anderem werden sie bevorzugt für photosensitives Farbmaterial, welches ein Umkehrsubstrat enthält oder welches Positive bildet, verwendet.

Ferner können diese Triazine mit Vorteil mit UV-Absorbern vom Hydroxyphenylbenztriazoltyp, insbesondere bei Raumtemperatur flüssigen Vertretern hiervon (vgl. beispielsweise US-A-4,853,471, US-A-4,973,702, US-A-4,921,966 und US-A-4,973,701) kombiniert werden. Solche Kombinationen erlauben eine beträchtliche Reduktion der Oelmenge, die zur Einarbeitung der UV-Absorber in die betreffende photographische Schicht notwendig ist. Daraus resultiert eine geige Schichtdicke oder, bei konstant gehaltener Schichtdicke, eine höhere Konzentration an UV-Absorber.

Auch Kombinationen der Triazine mit anderen Typen von UV-Absorbern wie Benzophenonen, Oxaniliden, Cyanoacrylaten, Salicylsäureestern, Acrylnitrile oder Thiazolinen eignen sich zur Verwendung in photographischen Materialien.

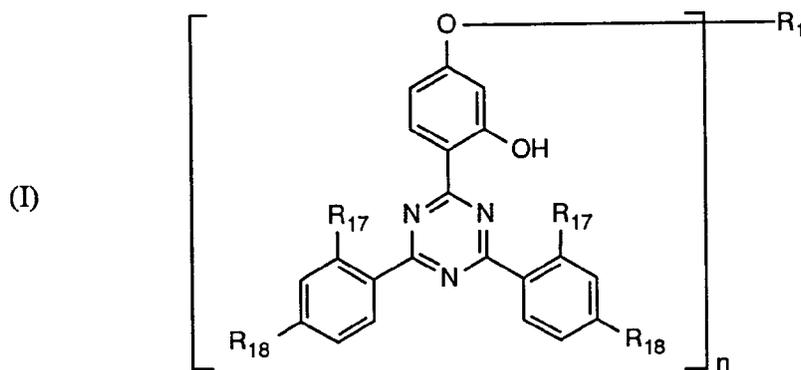
Insbesondere lassen sich photographische Materialien ähnlich solchen, wie sie in US-A-4,518,686 beschrieben sind, mit gutem Erfolg stabilisieren.

Gegenstand vorliegender Anmeldung ist somit photographisches Material, enthaltend auf einem Träger eine blauempfindliche, eine grünempfindliche und/oder eine rot empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls eine Protektionsschicht, wobei zwischen der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht und der Protektionsschicht, beziehungsweise oberhalb der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Schicht mit einem UV-Absorber angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber der Formel

35

40

45



50

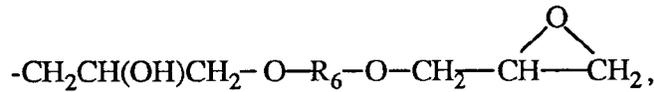
55

entspricht, worin

n 1 oder 2 ist,

R₁₇ und R₁₈ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, und

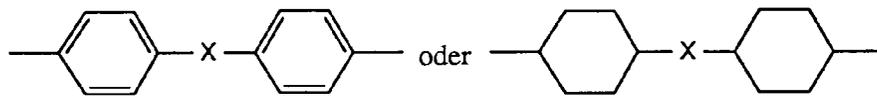
wenn n 1 ist, R₁ Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen substituiert mit Hydroxyl, Alkenoxy mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, -CO₂H, -CO₂R₂ und/oder -O-COR₅ durch Sauerstoff unterbrochenes Alkyl oder Hydroxyalkyl oder Glycidylalkyl mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Glycidyl, eine Gruppe der Formel



5

Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenylalkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in Alkylteil, wobei der Alkylteil mit Methyl, Hydroxyl oder Chlor substituiert sein kann, $-\text{COR}_7$, $-\text{SO}_2\text{R}_8$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}_9$ ist, wobei R_2 Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff unterbrochenes Alkyl oder Hydroxyalkyl mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, Glycidyl, Cycloalkyl mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyl, Alkylphenyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Furfuryl oder ein Rest der Formel $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}_9$ ist, R_5 Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist, R_6 Alkyl mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenylen oder eine Gruppe der Formel

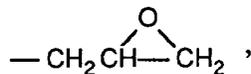
15



20

R_7 Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist, R_8 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Naphthyl oder Alkylphenyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und R_9 Phenylalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder ein Rest der Formel $-\text{CH}_2\text{OR}_{11}$ ist, wobei X $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ist und R_{11} Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl oder Tolylyl ist; oder wenn n 1 ist, R_1 ein Rest der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OR}_x)\text{R}_y$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_x)\text{CH}_2\text{OR}_z$,

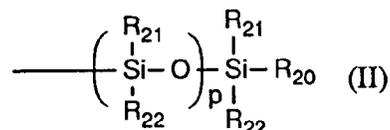
30



35

$-\text{CH}_2\text{COR}_y$ oder $-\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{OR}_z$ ist, wobei R_x H, $-\text{COR}_s$, $-\text{COOR}_w$ oder $-\text{SiR}_p\text{R}_q\text{R}_r$, R_y C_1 - C_{18} -Alkyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, R_z C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, $-\text{COR}_s$ oder durch Sauerstoff unterbrochenes C_1 - C_{24} -Alkyl oder C_2 - C_{24} -Hydroxyalkyl, R_s C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl oder Phenyl, R_w C_1 - C_4 -Alkyl und R_p , R_q und R_r unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl oder Phenyl bedeuten; oder wenn n 1 ist, R_1 eine Gruppe G-II ist, wobei II eine Gruppe der Formel

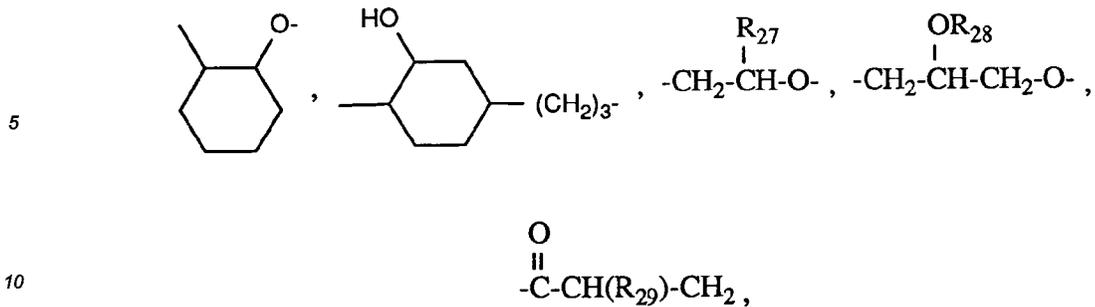
50



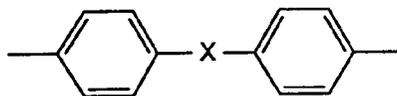
ist

und

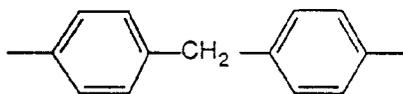
G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist: $-(\text{CH}_2)_q-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{O}-\text{R}_{26}$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{CO}-\text{X}-(\text{CH}_2)_r-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{CO}-\text{X}-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-$,



- CH₂-CH(OH)-CH₂-Y-(CH₂)_q-,
 worin q und r unabhängig voneinander 1-4 und p 0-50 sind,
 15 R₂₆ C₁-C₁₂-Alkylen, Cyclohexylen oder Phenylen bedeutet,
 R₂₇ C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, C₂-C₁₃-Alkoxymethyl, C₆-C₉-Cycloalkoxymethylmethyl oder
 Phenoxymethyl bedeutet,
 R₂₈ eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,
 R₂₉ Wasserstoff oder Methyl ist,
 20 X -O- oder -NR₂₃- bedeutet, worin R₂₃ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder eine Gruppe -(CH₂)₃-G-II oder -(CH₂)₃-
 O-G-II bedeutet,
 Y -O- oder -NH- bedeutet,
 R₂₀, R₂₁ und R₂₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder C₁-C₁₈-Alkoxy bedeuten; oder
 wenn n 2 ist, R₁ Alkylen mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, Alkenylen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, Xy-
 25 lylen, durch Sauerstoff unterbrochenes Alkylen oder Hydroxyalkylen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Hydro-
 xyalkylen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen Rest der Formel -CH₂CH(OH)CH₂O-R₁₃-O-
 CH₂CH(OH)CH₂-, -CO-R₁₄-CO-, -CONH-R₁₅-NHCO- oder -(CH₂)_mCO-O-R₁₆-O-CO(CH₂)_m- ist, wobei
 R₁₃ Alkylen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, durch Sauerstoff unterbrochenes Alkylen mit 4 bis 50 Kohlenstoff-
 30 atomen, Phenylen oder ein Rest der Formel

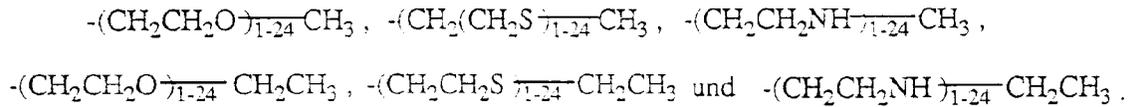


- ist, worin X die angegebene Bedeutung hat,
 R₁₄ Alkylen, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes Alkylen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenyl,
 Naphthylen oder Alkenylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist,
 40 R₁₅ Alkylen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenylen, Tolylen oder ein Rest der Formel



- ist,
 R₁₆ Alkylen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, durch Sauerstoff unterbrochenes Alkylen mit 4 bis 20 Kohlenstoff-
 50 atomen ist,
 m 1, 2 oder 3 ist, und
 R₁₇ und R₁₈ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind.

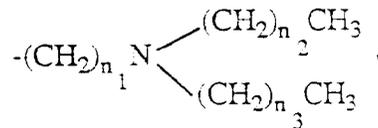
Bedeuteten Substituenten in den Verbindungen der Formel (I) Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, so kommen hierfür Reste wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl sowie entsprechende verzweigte Isomeren in Frage. Alkylreste mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen, die durch Schwefel oder Stickstoff unterbrochen sind, sind beispielsweise



5

Alkenylreste mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen können ein- oder, ab 4 Kohlenstoffatomen, mehrfach ungesättigt sein. Dialkylaminoalkylreste mit insgesamt 4 bis 16 Kohlenstoffatomen können beispielsweise durch die Formel

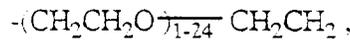
10



15

wiedergegeben, werden, wobei die Summe von n_1 , n_2 und n_3 4 bis 16 ergibt. Alkylreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen können von entsprechenden Alkylresten abgeleitet werden. Durch Sauerstoff unterbrochene Alkylreste mit 4 bis 50 Kohlenstoffatomen können z.B. der Formel

20

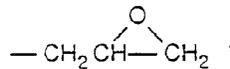


entsprechen.

25

Vorzugsweise werden solche Verbindungen der Formel (I) verwendet, worin, wenn n 1 ist, R_1 ein Rest der Formel $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_x)\text{R}_y$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_x)\text{CH}_2\text{OR}_z$,

30



$-\text{CH}_2\text{COR}_y$ oder $-\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{OR}_z$ ist, wobei

R_x H, $-\text{COR}_s$, $-\text{COOR}_w$ oder $-\text{SiR}_p\text{R}_q\text{R}_r$,

R_y C_1 - C_{18} -Alkyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl,

35

R_z C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, $-\text{COR}_s$ oder durch Sauerstoff unterbrochenes C_1 - C_{24} -Alkyl oder C_2 - C_{24} -Hydroxyalkyl,

R_s C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl oder Phenyl,

R_w C_1 - C_4 -Alkyl und

R_p , R_q und R_r unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl oder Phenyl

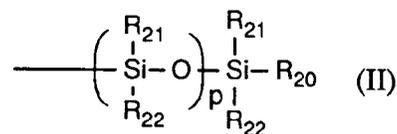
40

bedeuten; oder

wenn n 1 ist, R_1 eine Gruppe G-II ist,

wobei II eine Gruppe der Formel

45

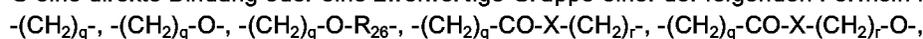


50

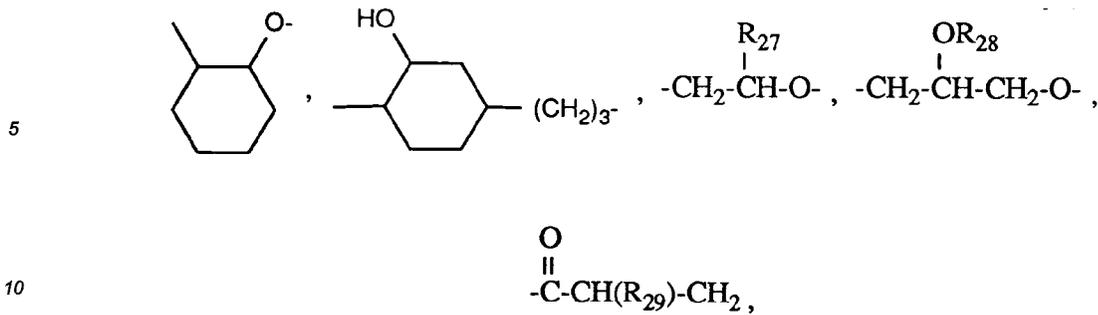
ist

und

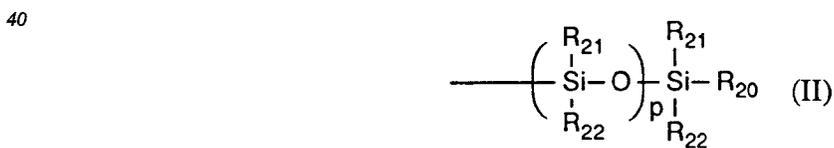
G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist:



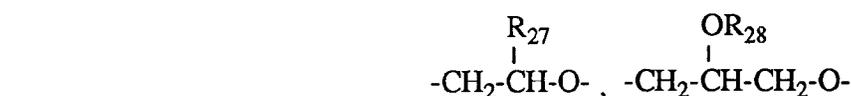
55



- 15 $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Y}-(\text{CH}_2)_q-$,
 worin q und r unabhängig voneinander 1-4 und p 0-50 sind,
 R_{26} C_1-C_{12} -Alkylen, Cyclohexylen oder Phenylen bedeutet,
 R_{27} C_1-C_{12} -Alkyl, C_5-C_8 -Cycloalkyl, Phenyl, C_2-C_{13} -Alkoxyethyl, C_6-C_9 -Cycloalkoxyethyl oder
 Phenoxymethyl bedeutet,
 R_{28} eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,
 R_{29} Wasserstoff oder Methyl ist,
 20 X -O- bedeutet,
 Y -O- bedeutet,
 R_{20} , R_{21} und R_{22} unabhängig voneinander C_1-C_{18} -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder
 C_1-C_{18} -Alkoxy bedeuten; oder
 wenn n 2 ist, R_1 Alkylen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenylen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, durch
 25 Sauerstoff unterbrochenes Alkylen mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder ein Rest der Formel $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$
 ist.
 Insbesondere ist R_1 , wenn n 1 ist, ein Rest der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OR}_x)\text{R}_y$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_x)\text{CH}_2\text{OR}_z$, $-\text{CH}_2\text{COR}_y$ oder $-\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{OR}_z$ ist, wobei
 R_x H, $-\text{COR}_s$, $-\text{COOR}_w$ oder $-\text{SiR}_p\text{R}_q\text{R}_r$,
 R_y C_1-C_8 -Alkyl,
 R_z C_1-C_{18} -Alkyl, C_2-C_{18} -Alkenyl, Benzyl, $-\text{COR}_s$ oder durch Sauerstoff unterbrochenes
 C_1-C_{24} -Alkyl oder C_2-C_{24} -Hydroxyalkyl,
 R_s C_1-C_{18} -Alkyl, C_2-C_{18} -Alkenyl oder Phenyl,
 R_w C_1-C_4 -Alkyl und
 35 R_p , R_q und R_r unabhängig voneinander C_1-C_6 -Alkyl
 bedeuten; oder
 R_1 ist eine Gruppe der Formel
 wobei II eine Gruppe der Formel



- 45 ist
 und
 G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist:
 $-(\text{CH}_2)_q-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{CO}-\text{X}-(\text{CH}_2)_r-$,
 50



- oder
 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Y}-(\text{CH}_2)_q-$,
 worin q und r unabhängig voneinander 1, 2 oder 3 und p 0-50 sind,

R₂₇ Methyl, Phenyl, C₃-C₉-Alkoxymethyl oder Phenoxyethyl bedeutet,

R₂₈ eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,

X und Y -O- bedeuten,

R₂₀, R₂₁ und R₂₂ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, Phenyl oder C₁-C₈-Alkoxy bedeutet.

5 Besonders bevorzugt werden solche Verbindungen der Formel (I) verwendet, worin n 1 ist und R₁ ein Rest der Formel -CH₂-CH(OR_x)R_y oder -CH₂CH(OR_x)CH₂OR_z ist, wobei

R_x H, -COR_s, -COOCH₃ oder -Si(CH₃)₂R_r,

R_y C₁-C₈-Alkyl,

R_z C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, -COR_s oder durch Sauerstoff unterbrochenes

10 C₁-C₂₄-Alkyl oder C₂-C₂₄-Hydroxyalkyl,

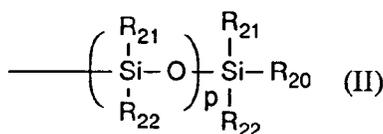
R_s C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Alkenyl und

R_r, C₁-C₆-Alkyl

bedeuten; oder

R₁ eine Gruppe G-II ist,

15 wobei II eine Gruppe der Formel

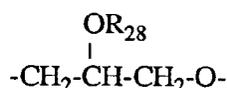


ist

und

25 p 0 ist,

G eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist: -(CH₂)₃-, -(CH₂)₂-O-, -CH₂-CO-O-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-O-C₄H₉)-O-,



oder

-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-(CH₂)₃-,

35 R₂₈ -Si(CH₃)₂R₂₂ bedeutet,

R₂₀ und R₂₁ unabhängig voneinander Methyl oder Ethyl und

R₂₂ C₁-C₈-Alkyl bedeuten.

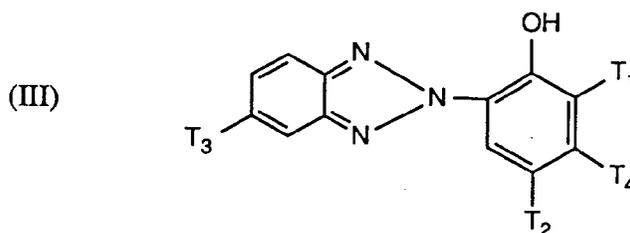
Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Material zwischen den Silberhalogenidemulsionsschichten Gelatinezwischen-schichten.

40 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Material eine weitere Schicht mit einem UV-Absorber der Formel (I), welche zwischen der grün- und rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht angeordnet ist.

Gute Ergebnisse werden auch erzielt, wenn der UV-Absorber der Formel (I) zusätzlich in der rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht enthalten ist.

45 In der Schicht zwischen der grün- und rotempfindlichen Schicht und/oder in der rotempfindlichen Schicht können mit Vorteil anstelle der UV-Absorber der Formel (I) Benzotriazolverbindungen verwendet werden.

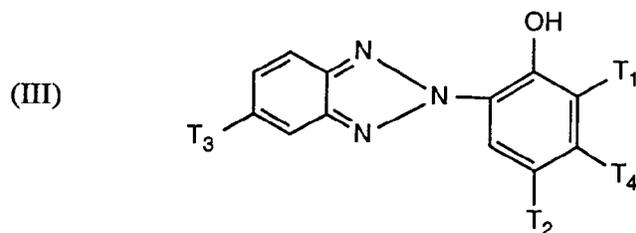
Vorzugsweise entsprechen diese Benzotriazolverbindungen (HBT) der Formel



worin T₁, T₂ und T₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkyl substituiert mit einer Carbon-

säureestergruppe, Alkoxy, Aryloxy, Hydroxyl oder Acyloxy sind und T₄ Wasserstoff, Alkoxy, Aryloxy oder Acyloxy ist. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (III), welche bei Zimmertemperatur flüssig sind.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch photographisches Material enthaltend auf einem Träger eine blauempfindliche, eine grünempfindliche und/oder eine rottempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie eine Protektionsschicht, wobei zwischen der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht und der Protektionsschicht eine Schicht mit einem UV-Absorber angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass (a) der UV-Absorber der Formel



entspricht, worin T₁, T₂ und T₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkyl substituiert mit einer Carbonsäureestergruppe, Alkoxy, Aryloxy, Hydroxyl oder Acyloxy sind und T₄ Wasserstoff, Alkoxy, Aryloxy oder Acyloxy ist, und (b) das Material mindestens eine weitere Schicht aufweist, welche einen UV-Absorber der Formel (I) enthält.

Vorzugsweise ist die weitere Schicht zwischen der grün- und rottempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht angeordnet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das photographische Material zusätzlich in der rottempfindlichen Schicht einen UV-Absorber der Formel (I). Es kann ferner vorteilhaft sein, wenn in der weiteren Schicht oder in der rottempfindlichen Schicht der UV-Absorber der Formel (I) durch einen solchen der Formel (III) ersetzt wird; dabei soll aber wenigstens eine Schicht einen UV-Absorber der Formel (I) enthalten.

Bevorzugte photographische Materialien enthalten zwischen den Silberhalogenidemulsionsschichten Gelatinezwischen-schichten.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das photographische Material auf einem Träger mindestens 2 Silberhalogenidemulsionsschichten mit einer zwischen diesen Schichten liegenden Schicht mit einem UV-Absorber, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber der Formel (I) entspricht. Vorzugsweise handelt es sich bei den beiden Silberhalogenidemulsionsschichten um eine grünempfindliche und eine rottempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht. Ferner wird ein entsprechendes Material bevorzugt, worin zusätzlich die rottempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen UV-Absorber der Formel (I) oder (III) enthält.

Eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft photographisches Material, das auf einem Träger eine rottempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls eine blauempfindliche und/oder grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die rottempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen UV-Absorber der Formel (I) enthält. Vorzugsweise enthält es zwischen der rottempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und dem Träger eine Schicht mit einem UV-Absorber der Formel (III).

Des weiteren kann es vorteilhaft sein, wenn alle oder ein Teil der besagten Schichten, welche einen UV-Absorber enthalten können, eine Mischung aus den UV-Absorbieren der Formeln (I) und (III) aufweisen.

Bevorzugt sind solche photographischen Materialien, welche als Silberhalogenid in der blauempfindlichen, grünempfindlichen und/oder rottempfindlichen Schicht Silberchloridbromid, welches mindestens zu 90 mol % aus Silberchlorid besteht, enthalten.

Desweiteren sind photographische Materialien bevorzugt, welche die Silberhalogenidemulsionsschichten in der Reihenfolge blauempfindliche, grünempfindliche und rottempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht enthalten.

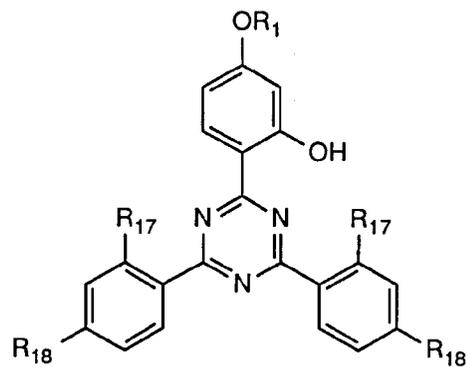
Die erfindungsgemässen photographischen Materialien bieten den Vorteil, dass insbesondere auf Grund der erhöhten Eigenstabilität und Wirkung der UV-Absorber der Formel (I) gegen Licht Bildfarbstoffe über einen längeren Zeitraum wirksam vor dem schädigenden Einfluss von UV-Licht geschützt werden können. Dieser Vorteil ist insofern von grosser Bedeutung, als die Beständigkeit moderner Bildfarbstoffe sich laufend erhöht. Insbesondere Magentakuppler können durch Verwendung der genannten UV-Absorber weitgehend vor Verbleichung durch Lichteinfluss geschützt werden.

Typische und bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

5

(1a)

10

15 Tabelle 1

15	Verb.	R ₁	R ₁₇	R ₁₈
	Nr.			
20	(3)	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃
	(4)	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃
	(5)	CH ₂ CO-O(CH ₂) ₈ CH=CH(CH ₂) ₇ CH ₃	CH ₃	CH ₃
25	(6)	C ₈ H ₁₇	H	H
	(7)	C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃
	(8)	CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-CO-C ₉ H ₁₉	H	CH ₃
	(9)	CH ₂ CH(OH)C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃
30	(10)	CH ₂ CH(OH)C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	CH ₃
	(11)	CH ₂ CO-OC ₂ H ₅	H	CH ₃
	(12)	CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-COC(CH ₃)=CH ₂	CH ₃	CH ₃

35

40

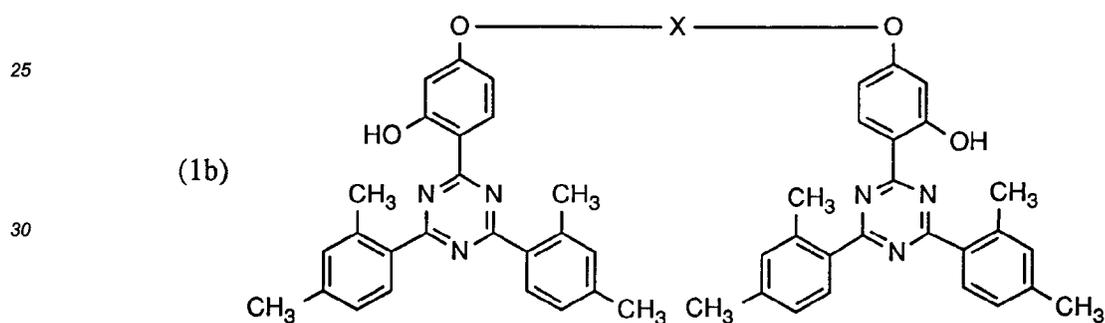
45

50

55

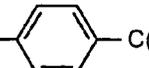
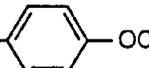
5	Verb. Nr.	R ₁	R ₁₇	R ₁₈
	(13)	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OR R=C ₁₃ H ₂₇ und C ₁₅ H ₃₁	CH ₃	CH ₃
10	(14)	CH ₂ CO(OCH ₂ CH ₂) ₇ OH	CH ₃	CH ₃
	(15)	CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-CO-C(CH ₃)=CH ₂	H	CH ₃
	(16)	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	CH ₃	CH ₃
	(17)	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	CH ₃
15	(18)	(CH ₂) ₃ CO-OC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
	(19)	CH ₂ CO-OCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃
	(20)	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OR R=C ₈ H ₁₇ und CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃
	(21)	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OR R=C ₄ H ₉ und CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃
20	(22)	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₁₄ H ₂₉	CH ₃	CH ₃
	(23)	CH ₂ CH(CH ₃)O-COC(CH ₃)=CH ₂	CH ₃	CH ₃
	(24)	CH ₂ CH(CH ₃)O-CO-CH=CH ₂	CH ₃	CH ₃
25	(25)	CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-CO-C ₉ H ₁₉	CH ₃	CH ₃
	(26)	CH ₂ CH ₂ O-CO-C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃	CH ₃
	(27)	CH ₂ CH ₂ O-CO-CH=CH ₂	CH ₃	CH ₃
	(28)	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₆ H ₁₃	H	H
30	(29)	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₁₃ H ₂₇ /C ₁₅ H ₃₁	H	CH ₃
	(30)	CH ₂ CH(OCOCH ₃)CH ₂ OC ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃
	(31)	CH ₂ CH(OCOCH ₃)CH ₂ OC ₄ H ₉	H	H
	(32)	CH ₂ CH(OCOOCH ₃)CH ₂ OC ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃
35	(33)	CH ₂ CH(OCOC(CH ₃)=CH ₂)CH ₂ OC ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃
	(34)	CH ₂ CH(OCOCH ₃)CH ₂ OC ₄ H ₉	H	CH ₃
	(35)	CH ₂ CH(OCOC ₄ H ₉)CH ₂ OC ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃
40	(36)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	CH ₃	CH ₃
	(37)	CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂) ₃ Si(C ₂ H ₅) ₃	CH ₃	CH ₃
	(38)	CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃
45	(39)	CH ₂ CH(CH ₂ OC ₄ H ₉)OSi(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃
	(40)	CH ₂ CH(CH ₂ OC ₄ H ₉)OSi(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	H	H
	(41)	CH ₂ COOCH ₂ Si(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃
50	(42)	CH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃
	(43)	CH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(CH ₃) ₃	H	H

Verb. Nr.	R ₁	R ₁₇	R ₁₈
5			
(44)	CH ₂ CH[CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃]OSi(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃
(45)	CH ₂ CH ₂ CH ₂ SiCH ₃ (OCH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃
(46)	CH(CH ₃)Si(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃
10			
(47)	CH ₂ Si(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃
(48)	CH ₂ Si(CH ₃) ₃	H	H
(49)	CH ₂ CH(CH ₂ OC ₄ H ₉)OSi(CH ₃) ₂ [C(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂]	CH ₃	CH ₃
(50)	CH ₂ CH(CH ₂ OC ₄ H ₉)OSi(CH ₃) ₂ [C(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂]	H	H
15			
(51)	CH ₂ CH(CH ₂ OC ₂ H ₅)OSi(CH ₃) ₂ [C(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂]	CH ₃	CH ₃
(52)	CH ₂ CH(CH ₂ OC ₂ H ₅)OSi(CH ₃) ₂ [C(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂]	H	H
(53)	CH ₂ CH(CH ₂ OC ₄ H ₉)OSi(CH ₃) ₃	H	H
20			
(54)	CH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	H	H



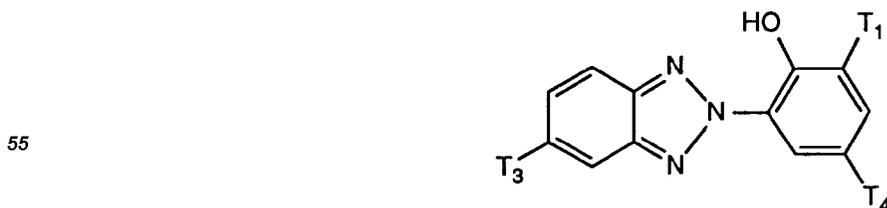
35

Tabelle 2

Verb. Nr.	X
40	
(55)	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(OH)-CH ₂ -
(56)	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-  -C(CH ₃) ₂ -  -OCH ₂ CH(OH)CH ₂ -
45	
(57)	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-(CH ₂) ₄ O-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -

Beispiele der Verbindungen der Formel (III) sind:

50



HBT-Nr.	T ₁	T ₄	T ₃	
5	1	H	CH ₃	H
	2	H	C(CH ₃) ₃	H
	3	C(CH ₃) ₃	CH ₃	Cl
10	4	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	Cl
	5	C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅	H
	6	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃	H
	7	C(CH ₃) ₂ 	C(CH ₃) ₂ 	H
15	8	C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₂ COOC ₈ H ₁₇ (Isomere)	Cl
	9	C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₂ COOC ₈ H ₁₇ (Isomere)	H
20	10	C ₁₂ H ₂₅ (Isomere)*	CH ₃	H

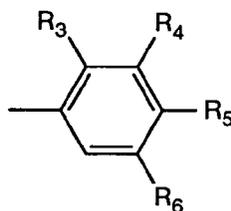
* Hauptprodukt

Im erfindungsgemässen Material verwendbare Gelbkuppler sind vorzugsweise Verbindungen der Formel A



worin R₁ Alkyl oder Aryl ist, R₂ Aryl ist und Q Wasserstoff oder eine Gruppe ist, die durch Reaktion mit dem oxidierten Entwickler abgespalten werden kann.

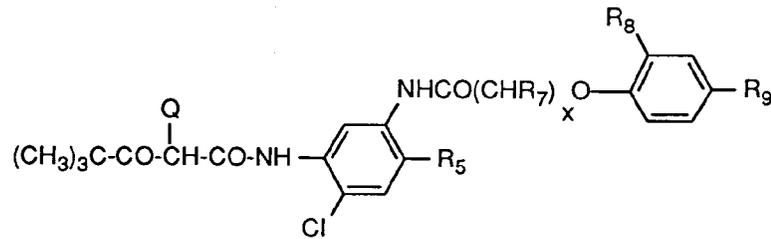
Eine Gruppe von Gelbkupplern sind solche Verbindungen der Formel A, in denen R₁ t-Butyl ist und R₂ eine Gruppe der Formel



ist, worin R₃ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy bedeutet und R₄, R₅ und R₆ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Aryl, Carboxy, Alkoxycarbonyl, eine Carbamoylgruppe, eine Sulfon- oder Sulfamoylgruppe, eine Alkylsulfonaminogruppe, Acylaminogruppe, Ureidogruppe oder Aminogruppe bedeuten.

Vorzugsweise sind R₃ Chlor, R₄ und R₅ Wasserstoff und R₆ eine Acylaminogruppe. Hierzu gehören auch die Verbindungen der Formel

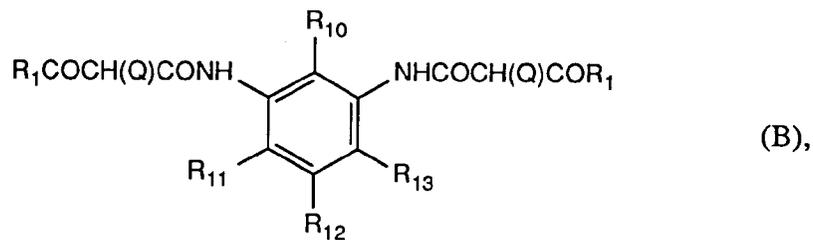
5



10

worin x O-4 ist, R₇ Wasserstoff oder Alkyl bedeutet und R₈ und R₉ Alkyl sind.
Eine andere Gruppe von Gelbkupplern entspricht der Formel B

15



20

worin R₁₀ Wasserstoff, Halogen oder Alkoxy ist,

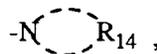
25

R₁₁, R₁₂ und R₁₃ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Aryl, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, eine Carbamoylgruppe, eine Sulfongruppe, Sulfamoylgruppe, Sulfonamidogruppe, Acylaminogruppe, Ureidogruppe oder Aminogruppe bedeuten und R₁ und Q die oben angegebene Bedeutung haben.

Dazu gehören Verbindungen der Formel B, in denen R₁ t-Butyl ist, R₁₀ Chlor ist, R₁₁ und R₁₃ Wasserstoff sind und R₁₂ Alkoxycarbonyl ist.

30

In den Verbindungen der Formel A und B kann die Abgangsgruppe Q Wasserstoff sein oder sie ist eine heterocyclische Gruppe

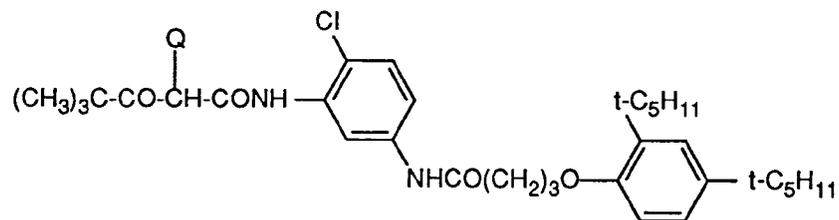


35

worin R₁₄ eine organische zweiwertige Gruppe ist, die den Ring zu einem 4-7-gliedrigen Ring ergänzt, oder Q ist eine Gruppe -OR₁₅, worin R₁₅ Alkyl, Aryl, Acyl oder ein heterocyclischer Rest ist.

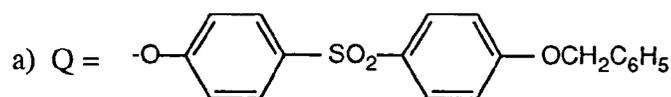
Typische Beispiele für gebräuchliche Gelbkuppler sind die Verbindungen der folgenden Formeln:

40



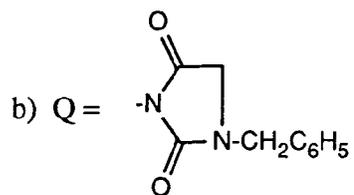
45

50



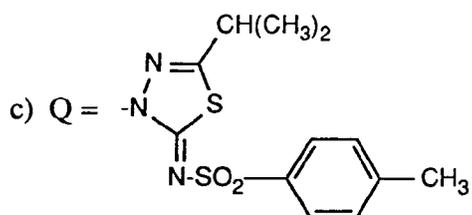
55

5

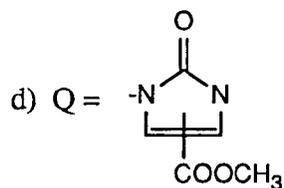


10

15

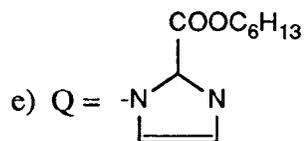


20

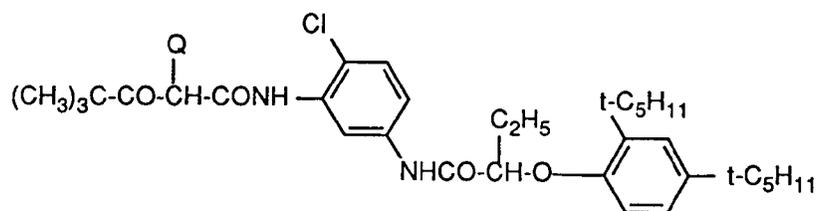


25

30

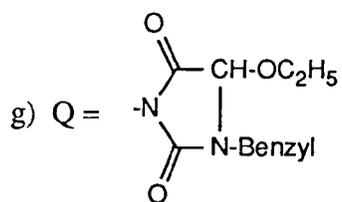
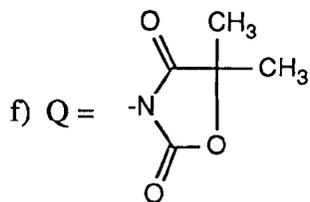


35

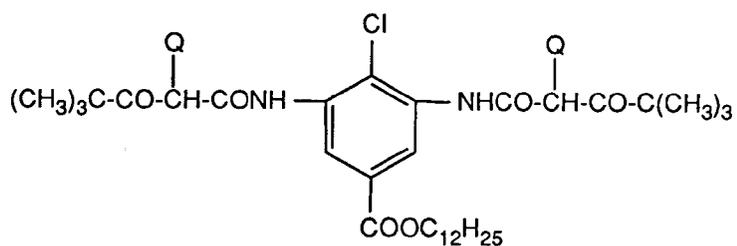


40

45

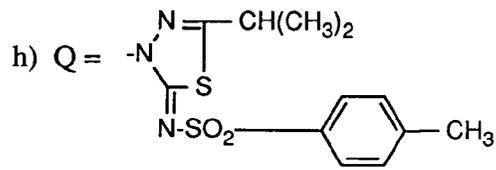


50



55

5



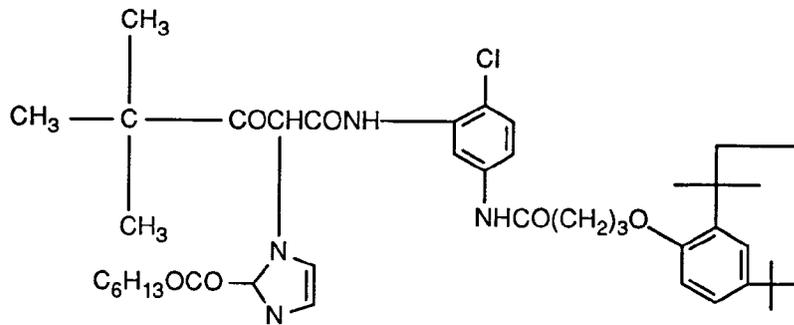
10 Weitere Beispiele für Gelbkuppler sind zu finden in den US-A 2,407,210, 2,778,658, 2,875,057, 2,908,513, 2,908,573, 3,227,155, 3,227,550, 3,253,924, 3,265,506, 3,277,155, 3,408,194, 3,341,331, 3,369,895, 3,384,657, 3,415,652, 3,447,928, 3,551,155, 3,582,322, 3,725,072, 3,891,445, 3,933,501, 4,115,121, 4,401,752 und 4,022,620, in den DE-A 1,547,868, 2,057,941, 2,162,899, 2,163,813, 2,213,461, 2,219,917, 2,261,361, 2,261,362, 2,263,875, 2,329,587, 2,414,006 und 2,422,812, in den GB-A 1,425,020 und 1,077,874 und in JP-A-88/123,047 und in EP-A-447,969.

15 Die Gelbkuppler werden üblicherweise in einer Menge von 0,05-2 Mol und vorzugsweise 0,1-1 Mol pro Mol Silberhalogenid verwendet.

Typische und bevorzugte Gelbkuppler entsprechen den Formeln:

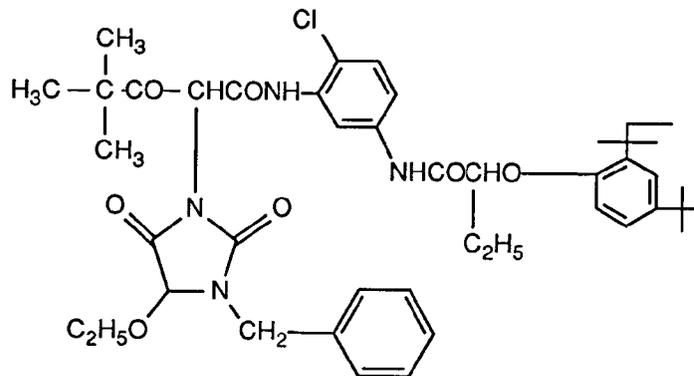
20

(Y-1)



30

(Y-2)



45

50

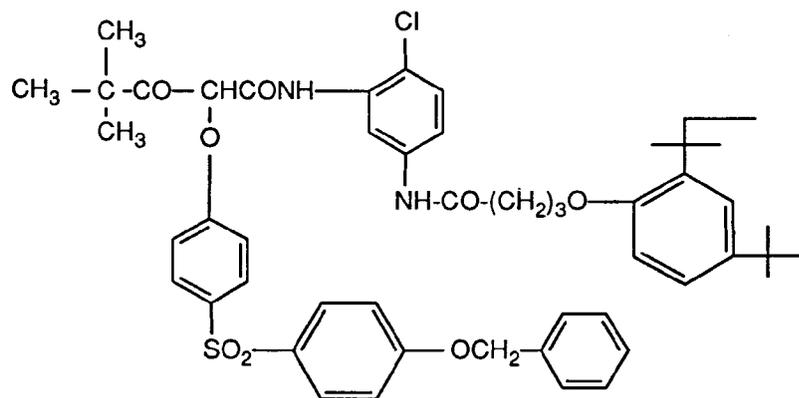
55

5

(Y-3)

10

15

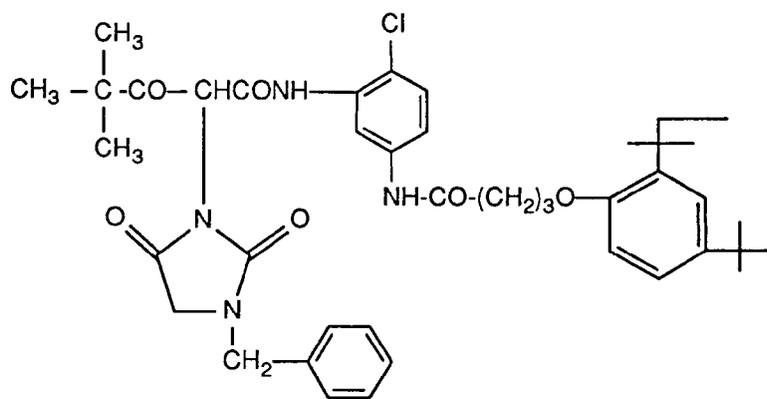


20

(Y-4)

25

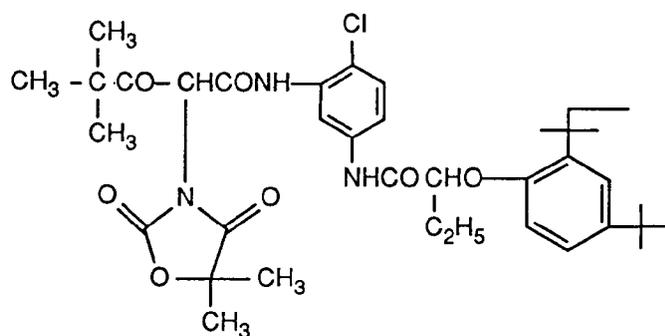
30



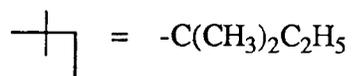
35

(Y-5)

40

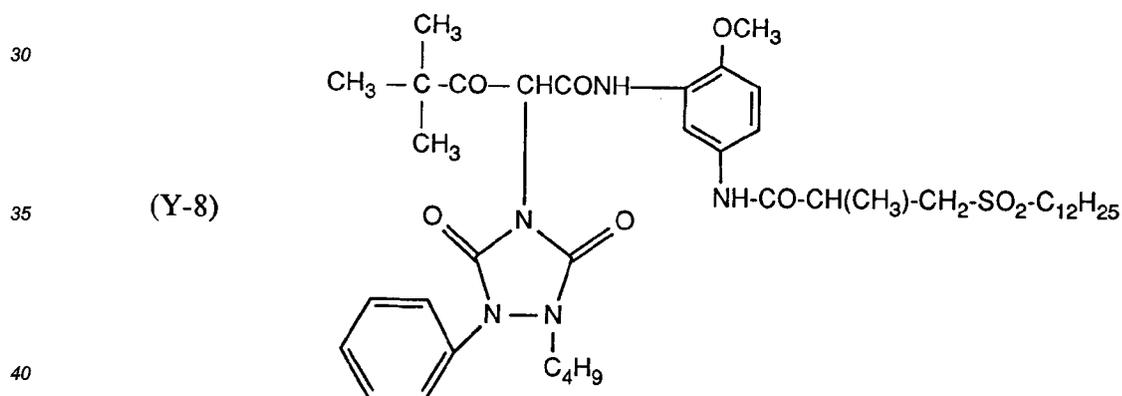
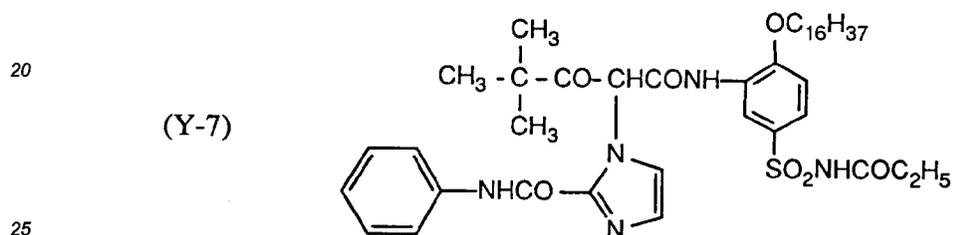
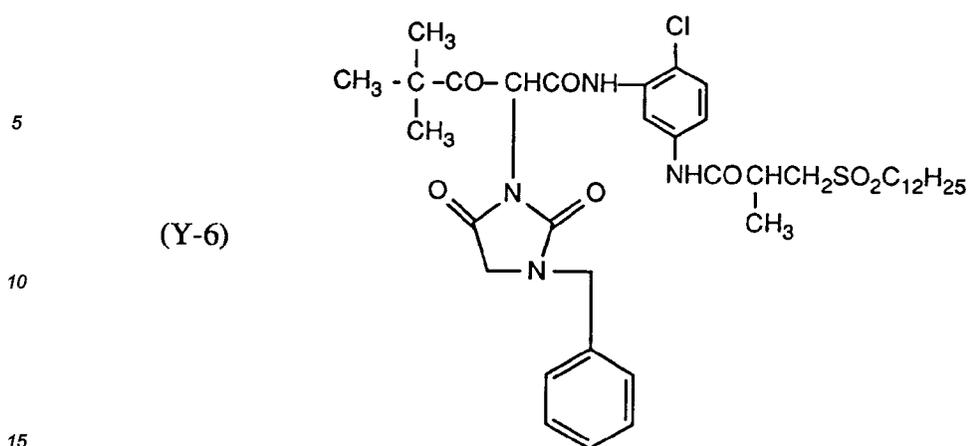


45



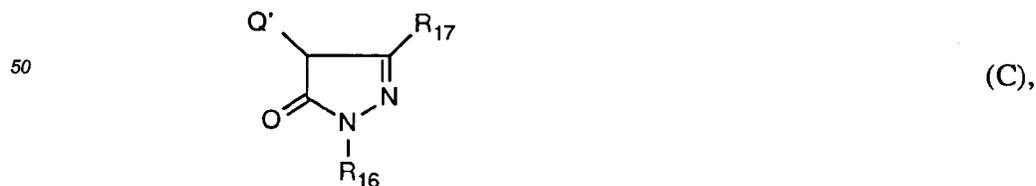
50

55



45 Magentakuppler können z.B. einfache 1-Aryl-5-pyrazolone sein oder mit 5-gliedrigen Heteroringen kondensierte Pyrazolderivate wie z.B. Imidazopyrazole, Pyrazolopyrazole, Pyrazolotriazole oder Pyrazolotetrazele.

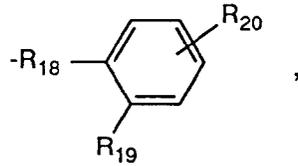
Eine Gruppe von Magentakupplern sind 5-Pyrazolone der Formel C,



wie sie in der Britischen Patentschrift 2,003,473 beschrieben sind. Darin ist R_{16} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkenyl oder eine heterocyclische Gruppe. R_{17} ist Wasserstoff, Alkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe, eine Estergruppe, Alkoxygruppe, Alkylthiogruppe, Carboxylgruppe, Arylaminogruppe, Acylaminogruppe, (Thio)-

harnstoffgruppe, (Thio)-carbamoylgruppe, Guanidinogruppe oder Sulfonamidogruppe.
 Bevorzugt ist R₁₇ eine Gruppe

5

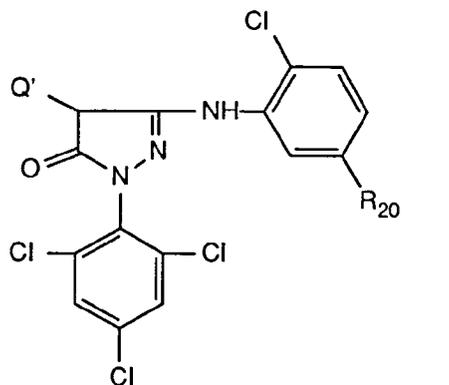


10

worin R₁₈ Imino, Acylamino oder Ureido ist, R₁₉ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy ist, R₂₀ Wasserstoff, Alkyl, Acylamino, Carbamoyl, Sulfamoyl, Sulfonamido, Alkoxy-carbonyl, Acyloxy oder eine Urethangruppe ist. Wenn Q' Wasserstoff ist, so ist der Magentakuppler tetraäquivalent in bezug auf das Silberhalogenid. Typische Beispiele für diesen Typ von Magentakupplern sind Verbindungen der Formel

15

20



25

30 worin R₂₀ die oben genannten Bedeutungen hat, und Q', wie oben beschrieben, eine Abgangsgruppe ist. Diese Verbindungen liegen bevorzugt im erfindungsgemässen Material vor.

Weitere Beispiele solcher tetraäquivalenter Magentakuppler sind zu finden in den US-A 2,983,608, 3,061,432, 3,062,653, 3,127,269, 3,152,896, 3,311,476, 3,419,391, 3,519,429, 3,558,319, 3,582,322, 3,615,506, 3,684,514, 3,834,908, 3,888,680, 3,891,445, 3,907,571, 3,928,044, 3,930,861, 3,930,866 und 3,933,500 und in JP-A-89/309,058.

35

Wenn Q' in Formel C nicht Wasserstoff ist sondern eine Gruppe, die bei der Reaktion mit dem oxidierten Entwickler eliminiert wird, so handelt es sich um einen diäquivalenten Magentakuppler. Q kann in diesem Fall z.B. Halogen oder eine über O, S oder N an den Pyrazolring gebundenen Gruppe sein. Solche diäquivalenten Kuppler ergeben eine höhere Farbdichte und sind reaktiver gegenüber dem oxidierten Entwickler als die entsprechenden tetraäquivalenten Magentakuppler.

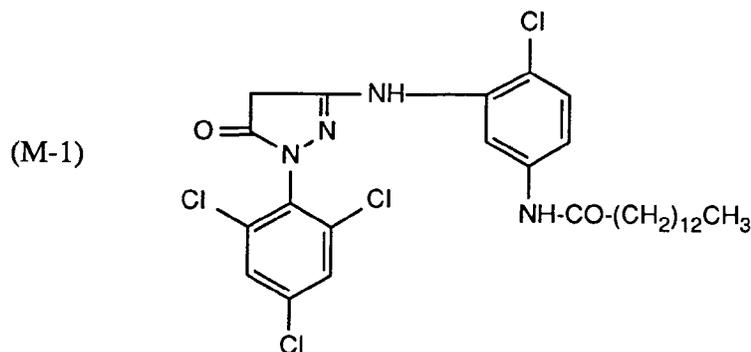
40

Beispiele für diäquivalente Magentakuppler sind beschrieben in den US-A 3,006,579, 3,419,391, 3,311,476, 3,432,521, 3,214,437, 4,032,346, 3,701,783, 4,351,897, 3,227,554, in den EP-A-133,503, DE-A-2,944,601, JP-A-78/34044, 74/53435, 74/53436, 75/53372 und 75/122935.

45

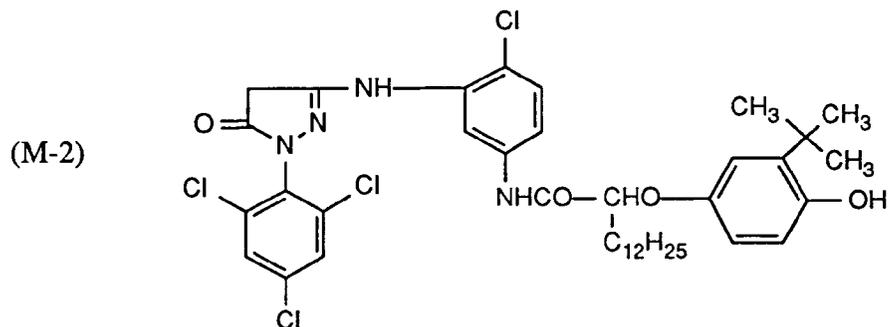
Typische und bevorzugte Magentakuppler entsprechen der Formeln

50



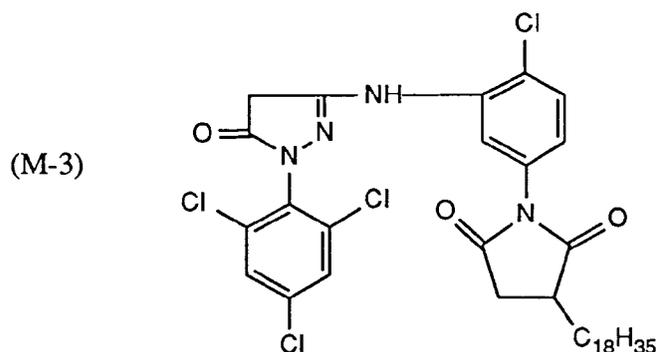
55

5



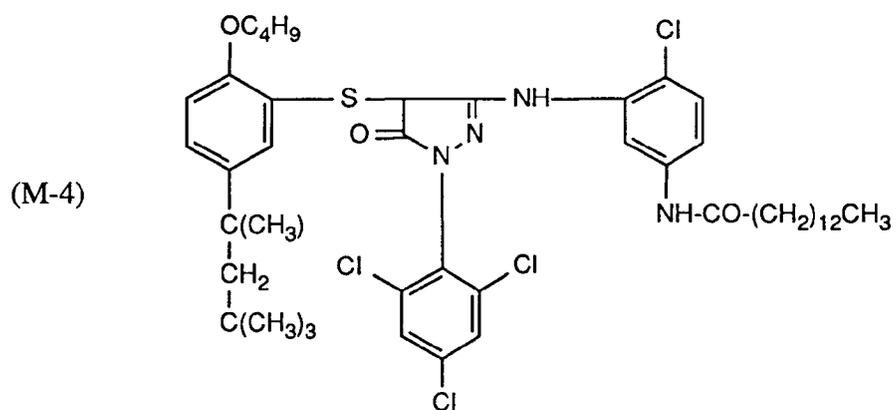
15

20



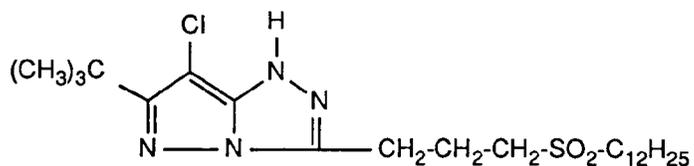
30

35



45

(M-5)

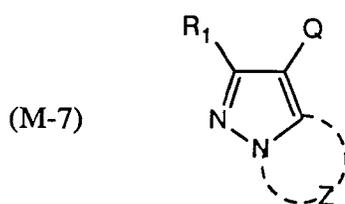


55 Ueber ein zweiwertiges Q' können 2 Pyrazolonringe verknüpft werden und man erhält dann sogenannte Bis-Kuppler. Solche sind z.B. beschrieben in den US-A-2,632,702, US-A-2,618,864, GB-A-968,461, GB-A-786,859, JP-A-76/37646, 59/4086, 69/16110, 69/26589, 74/37854 und 74/29638. Bevorzugt ist Y eine O-Alkoxyarylthio-Gruppe.

Wie vorstehend erwähnt, können als Magentakuppler auch mit 5-gliedrigen Heterocyclen kondensierte Pyrazole - sogenannte Pyrazoloazole - verwendet werden. Deren Vorteile gegenüber einfachen Pyrazolen ist, dass sie Farben von grösserer Formalin-Beständigkeit und reineren Absorptionsspektren aufweisen.

Magentakuppler vom Pyrazoloazoltyp, welche ebenfalls bevorzugt sind, können durch die Formeln

5



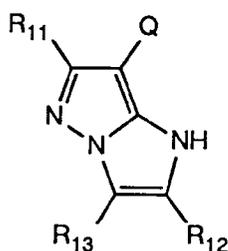
10

dargestellt werden, worin R_1 Wasserstoff oder ein Substituent ist, Z die zur Vervollständigung eines 5-gliedrigen Ringes mit 2 oder 3 Stickstoffatomen notwendigen nichtmetallischen Atome darstellt, wobei dieser Ring substituiert sein kann, und Q Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe ist.

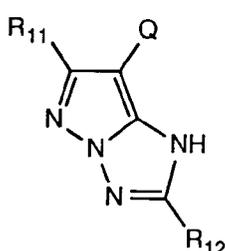
Bevorzugt hiervon sind Magentakuppler der Formeln

15

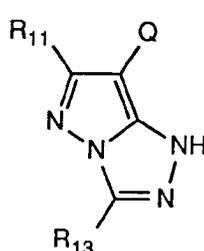
20



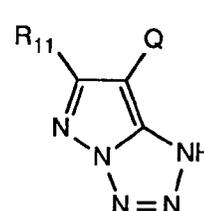
(M-8)



(M-9)



(M-10)



(M-11)

25

30

35

40

45

50

55

R_{11} , R_{12} und R_{13} bedeuten unabhängig voneinander beispielsweise Wasserstoff, Halogen, eine Gruppe der Formel $-CR^o_3$, worin die Reste R^o unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl sind, Aryl, Heterocycl, Cyano, Hydroxy, Nitro, Carboxyl, Amino, Alkoxy, Aryloxy, Acylamino, Alkylamino, Anilino, Ureido, Sulfamoylamino, Alkylthio, Arylthio, Alkoxy-carbonylamino, Sulfonamido, Carbamoyl, Sulfamoyl, Sulfonyl, Alkoxy-carbonyl, Heterocycl-oxy, Azo, Acyloxy, Carbamoyloxy, Silyloxy, Aryloxy-carbonylamino, Imido, heterocyclische Ring-thio, Sulfinyl, Phosphonyl, Aryloxy-carbonyl, Acyl oder Azolyl, und vorzugsweise Wasserstoff; Halogen (z.B. Chlor, Brom), eine Gruppe der Formel $-CR_3$, worin die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl sind, Alkyl, Alkenyl, Alkyl, Cycloalkyl oder Cycloalkenyl und besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, t-Butyl, Tridecyl, 2-Methansulfonyl-ethyl, 3-(3-Pentadecylphenoxy)propyl, 3-(4-(2-(4-(4-Hydroxyphenylsulfonyl)phenoxy)dodecanamido)phenyl)propyl, 2-Ethoxytridecyl, Trifluoromethyl, Cyclopentyl, 3-(2,4-Di-t-Amylphenoxy)propyl); Aryl (z.B. Phenyl, 4-t-Butylphenyl, 2,4-Di-t-amylphenyl, 4-Tetradecanamidophenyl); Heterocycl (z.B. 2-Furyl, 2-Thienyl, 2-Pyrimidinyl, 2-Benzothiazolyl); Cyano; Hydroxy, Nitro; Carboxy; Amino; Alkoxy (z.B. Methoxy, Ethoxy, 2-Methoxyethoxy; 2-Dodecylethoxy, 2-Methansulfonyl-ethoxy); Aryloxy (z.B. Phenoxy, 2-Methylphenoxy, 4-t-Butylphenoxy, 3-Nitrophenoxy, 3-t-Butyloxycarbamoylphenoxy, 3-Methoxycarbamoyl); Acylamino (z.B. Acetoamido, Benzamido, Tetradecanamido, 2-(2,4-Di-t-amylphenoxy)butanamido, 4-(3-t-Butyl-4-hydroxyphenoxy)butanamido, 2-(4-(4-Hydroxyphenylsulfonyl)phenoxy)dodecanamidoanilino); Ureido (z.B. Phenylureido, Methylureido, N,N-Dibutylureido); Sulfamoylamino (z.B. N,N-Dipropylsulfamoylamino, N-Methyl-N-decylsulfamoylamino); Alkylthio (z.B. Methylthio, Octylthio, Tetradecylthio, 2-Phenoxyethylthio, 3-Phenoxypropylthio, 3-(4-t-Butylphenoxy)propylthio); Arylthio (z.B. Phenylthio, 2-Butoxy-5-t-octylphenylthio, 3-Pentadecylphenylthio, 2-Carboxyphenylthio, 4-Tetradecanamidophenylthio); Alkoxy-carbonylamino (z.B. Methoxy-carbonylamino, Tetradecyloxy-carbonylamino); Sulfonamido (z.B. Methansulfonamido, Hexadecansulfonamido, Benzolsulfonamido, p-Toluolsulfonamido, Octadecansulfonamido, 2-Methoxy-5-t-butylbenzolsulfonamido); Carbamoyl (z.B. N-Ethylcarbamoyl, N,N-Dibutylcarbamoyl, N-(2-Dodecyloxyethyl)carbamoyl, N-Methyl-N-dodecylcarbamoyl, N-(3-(2,4-Di-t-Amylphenoxy)propyl)carbamoyl); Sulfamoyl (z.B. N-Ethylsulfamoyl, N,N-Dipropylsulfamoyl, N-2-(Dodecyloxyethyl)sulfamoyl, N-Ethyl-N-dodecylsulfamoyl, N,N-Diethylsulfamoyl); Sulfonyl (z.B. Methansulfonyl, Octansulfonyl, Benzolsulfonyl, Toluolsulfonyl); Alkoxy-carbonyl (z.B. Methoxy-carbonyl, Butoxy-carbonyl, Dodecyloxy-carbonyl, Octadecyloxy-carbonyl); heterocyclische Ringoxy (z.B. 1-Phenyltetrazol-5-oxy, 2-Tetrahydropyranloxy); Azo (z.B. Phenylazo, 4-Methoxyphenylazo, 4-Pivaloylaminophenylazo, 2-Hydroxy-4-propanoylphenylazo); Acyloxy

(z.B. Acetoxy); Carbamoyloxy (z.B. N-Methylcarbamoyloxy, N-Phenylcarbamoyloxy); Silyloxy (z.B. Trimethylsilyloxy, Dibutylmethylsilyloxy); Aryloxy-carbonylamino (z.B. Phenoxy-carbonylamino); Imido (z.B. N-Succinimido, N-Phthalimido, 3-Octadecenylsuccinimido); heterocyclische Ring-thio (z.B. 2-Benzothiazolythio, 2,4-Diphenyloxy-1,3,5-triazol-6-thio, 2-Pyridylthio); Sulfinyl (z.B. Dodecansulfinyl, 3-Pentadecylphenylsulfinyl, 3-Phenoxypropylsulfinyl); Phosphonyl (z.B. Phenoxyphosphonyl, Octyloxyphosphonyl, Phenylphosphonyl); Aryloxy-carbonyl (z.B. Phenoxy-carbonyl); Acyl (z.B. Acetyl, 3-Phenylpropanoyl, Benzoyl, 4-Dodecyloxybenzoyl); Azolyl (z.B. Imidazolyl, Pyrazolyl, 3-Chloro-pyrazol-1-yl).

Diese Substituenten sind gegebenenfalls weiter substituiert, beispielsweise durch Halogen oder durch einen über ein C-, O-, N- oder S-Atom gebundenen organischen Rest.

Die bevorzugten Gruppen R_{11} sind Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio, Ureido, Urethan und Acylamino-gruppen.

R_{12} kann die Bedeutung von R_{11} besitzen und ist vorzugsweise Wasserstoff, Alkyl, Aryl, ein heterocyclischer Ring, Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl, Sulfamoyl, Sulfinyl, Acyl oder Cyano.

R_{13} kann die Bedeutung von R_{11} haben und ist vorzugsweise Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heterocyclic, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio, Arylthio, Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl oder Acyl, vorzugsweise Alkyl, Aryl, Heterocyclic, Alkylthio oder Arylthio.

Q ist Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe wie Halogen, Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy, Alkyl- oder Arylsulfonyloxy, Acylamino, Alkyl- oder Aryl-sulfonamido, Alkoxy-carbonyloxy, Aryloxy-carbonyloxy, Alkyl-, Aryl- oder Heterocycl-S-Carbamoylamino, ein 5- oder 6-gliedriger stickstoffhaltiger heterocyclischer Rest, Imido und Arylazo. Diese Gruppen sind gegebenenfalls wie für R_{11} gezeigt weiter substituiert.

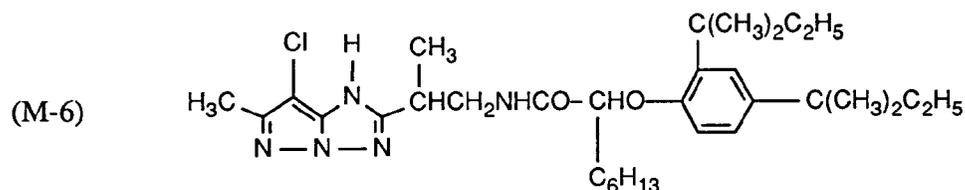
Vorzugsweise ist Q Halogen (z.B. Fluor, Chlor, Brom); Alkoxy (z.B. Ethoxy, Dodecyloxy, Methoxyethyl-carbamoylmethoxy, Carboxypropyloxy, Methylsulfonylethoxy, Ethoxycarbonylmethoxy); Aryloxy (z.B. 4-Methylphenoxy, 4-Chlorphenoxy, 4-Methoxyphenoxy, 4-Carboxyphenoxy, 3-Ethoxycarboxyphenoxy, 3-Acetylaminophenoxy, 2-Carboxyphenoxy); Acyloxy (z.B. Acetoxy, Tetradecanoyloxy, Benzoyloxy); Alkyl- oder Aryl-sulfonyloxy (z.B. Methansulfonyloxy, Toluolsulfonyloxy); Acylamino (z.B. Dichloracetyl-amino, Heptafluorobutylamino); Alkyl- oder Arylsulfonamido (z.B. Methanesulfonamido, Trifluoromethanesulfonamido, p-Toluolsulfonylamido); Alkoxy-carbonyloxy (z.B. Ethoxycarbonyloxy, Benzyloxy-carbonyloxy); Aryloxy-carbonyloxy (z.B. Phenoxy-carbonyloxy); Alkyl-, Aryl- oder Heterocycl-S- (z.B. Dodecylthio, 1-Carboxydodecylthio, Phenylthio, 2-Butoxy-5-t-octylphenylthio, Tetrazolylthio); Carbamoylamino (z.B. N-Methylcarbamoylamino, N-Phenylcarbamoylamino); 5- oder 6-gliedriger stickstoffhaltiger Ring (z.B. Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl, 1,2-Dihydro-2-oxo-1-pyridyl); Imido (z.B. Succinimido, Hydantoinyl); Arylazo (z.B. Phenylazo, 4-Methoxyphenylazo).

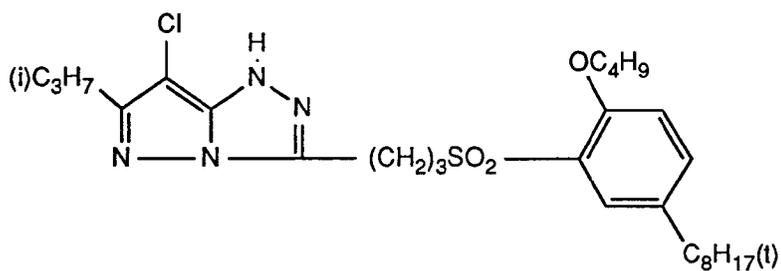
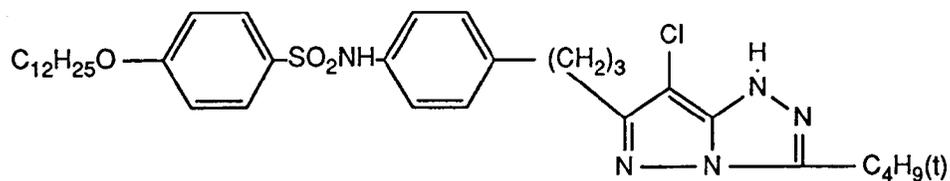
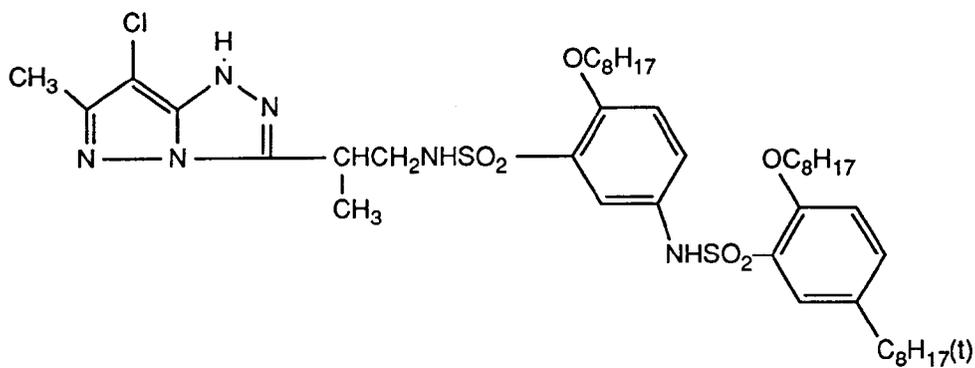
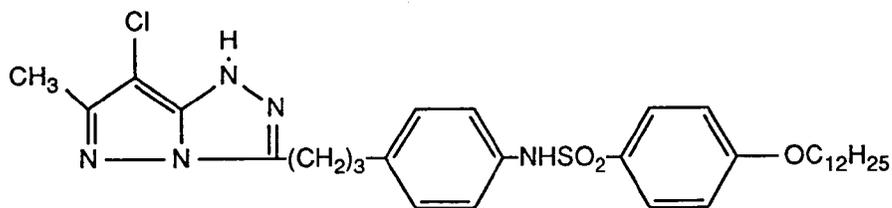
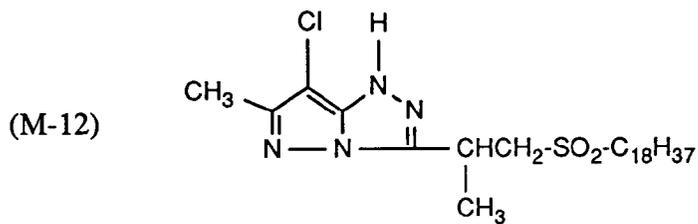
Q kann auch entsprechende Bisverbindungen bilden durch Kondensation von 4 äquivalenten Kuppler mit einem Aldehyd oder Keton. Des weiteren kann Q photographisch wirksame Gruppen enthalten wie Entwicklungsinhibitoren oder Entwicklungsbeschleuniger. Vorzugsweise ist Q Halogen, Alkoxy, Aryloxy, Alkyl- oder Aryl-thio, oder eine 5- oder 6-gliedrige stickstoffhaltige heterocyclische Gruppe, die an den Ort der Kupplung über ein Stickstoffatom gebunden ist.

Pyrazolo-tetrazole sind beschrieben in der JP-A-85/33552; Pyrazolo-pyrazole in der JP-A-85/43,695; Pyrazolo-imidazole in den JP-A-85/35732, JP-A-86/18949 und US-A-4,500,630; Pyrazolo-triazole in den JP-A-85/186,567, JP-A-86/47957, JP-A-85/215,687, JP-A-85/197,688, JP-A-85/172,982, EP-A-119,860, EP-A-173,256, EP-A-178,789, EP-A-178,788 und in Research Disclosure 84/24,624.

Weitere Pyrazoloazol-Magentakuppler sind beschrieben in: JP-A-86/28,947, JP-A-85/140,241, JP-A-85/262,160, JP-A-85/213,937, JP-A-87/278,552, JP-A-87/279,340, JP-A-88/100,457, EP-A-177,765, EP-A-176,804, EP-A-170,164, EP-A-164,130, EP-A-178,794, DE-A-3,516,996, DE-A-3,508,766 und Research Disclosure 81/20919, 84/24531 und 85/25758.

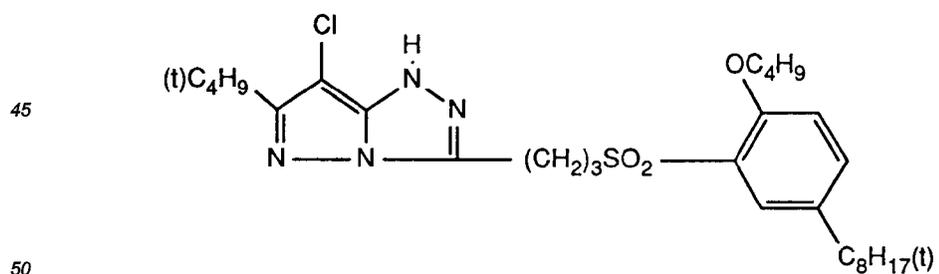
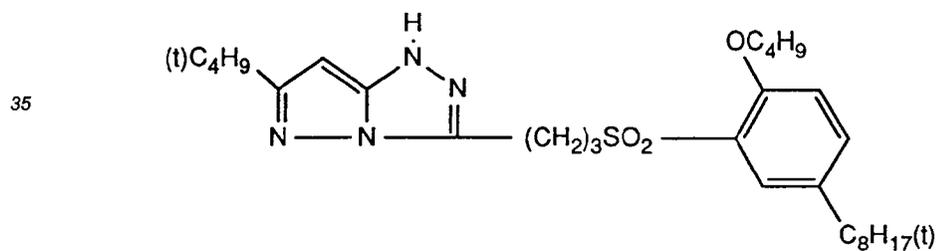
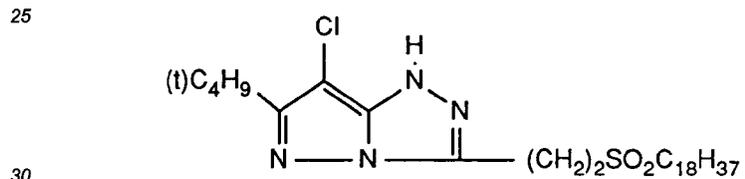
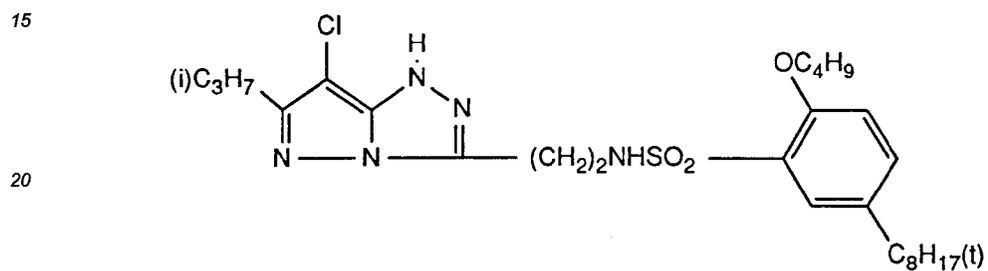
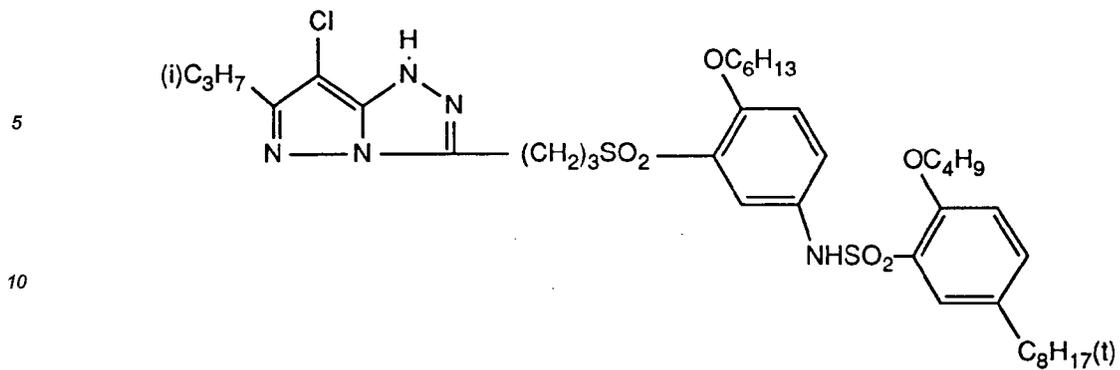
Geeignete Beispiele solcher Kuppler sind:





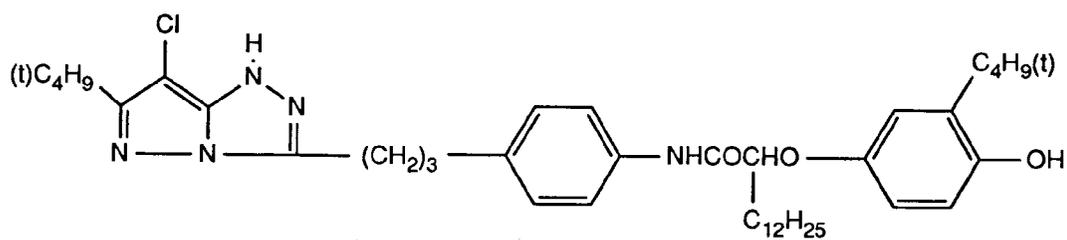
50

55

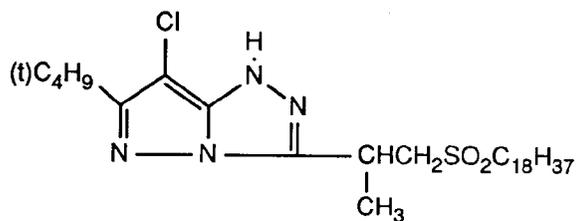


55

5



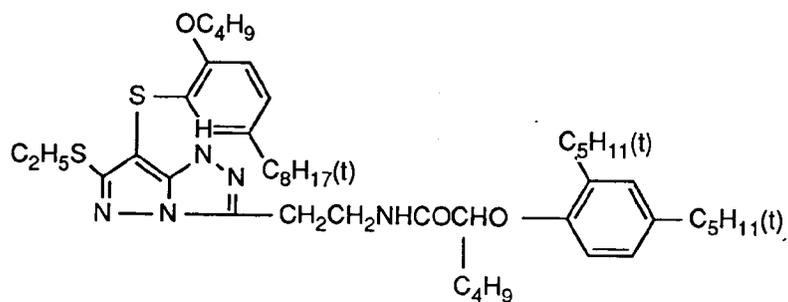
10



15

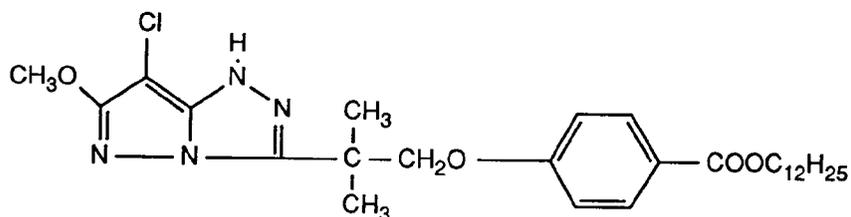
20

25



30

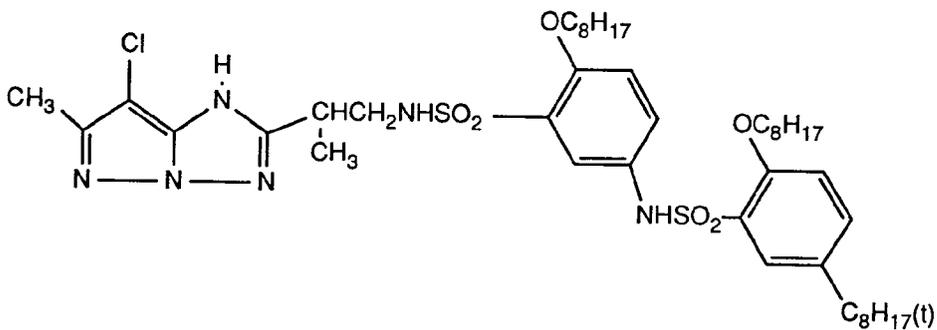
35



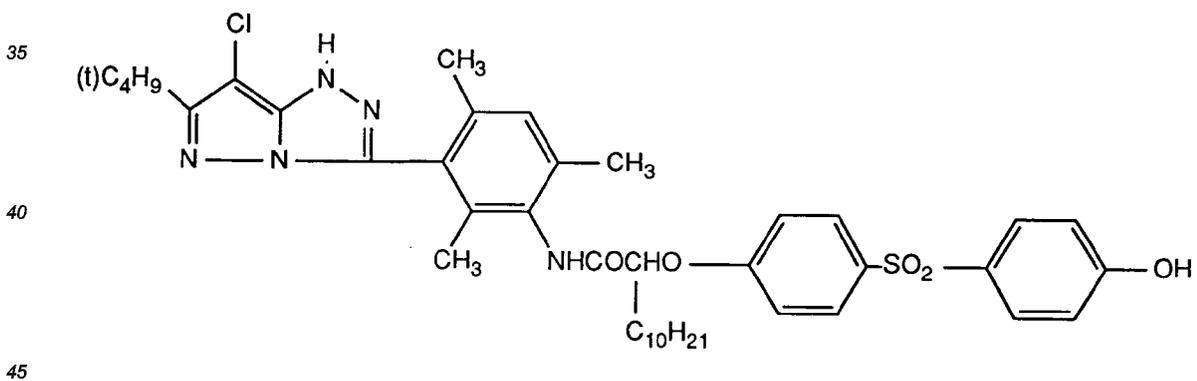
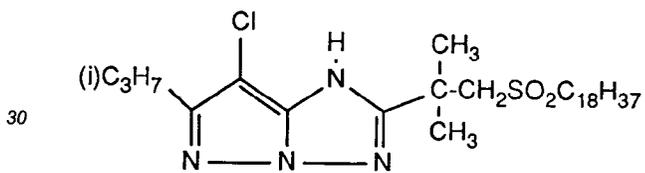
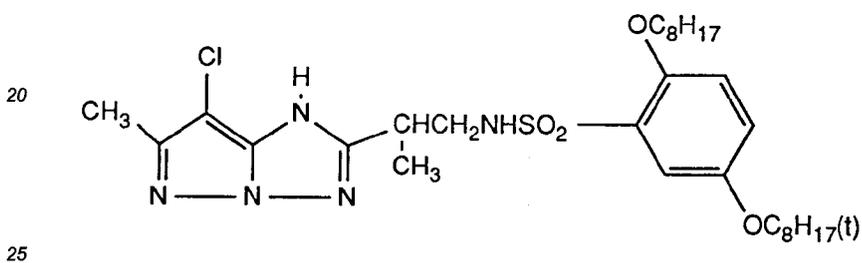
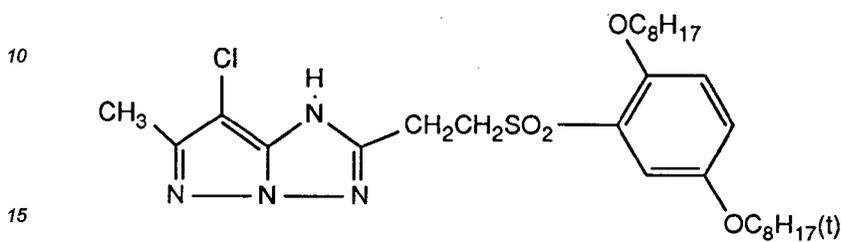
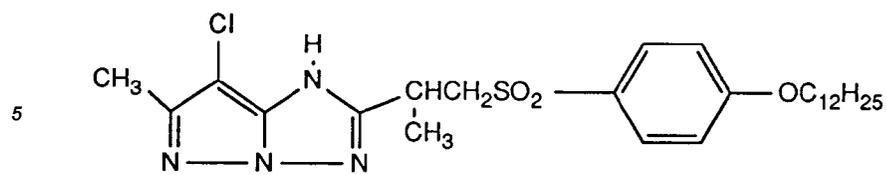
40

45

50



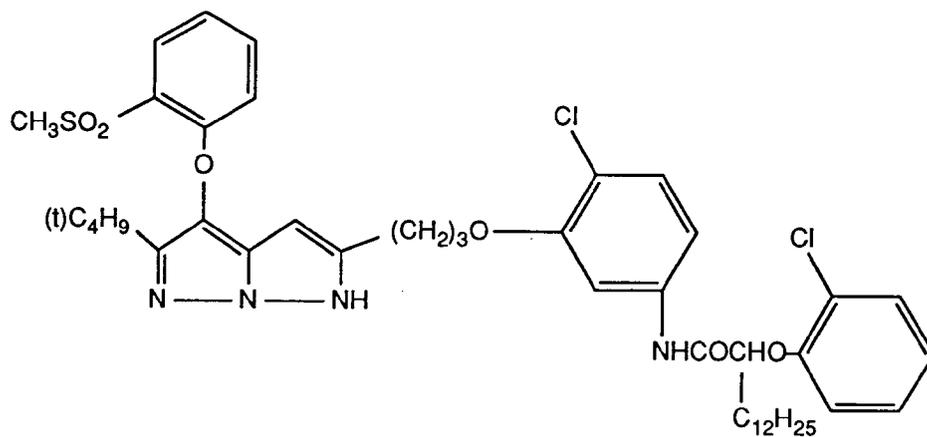
55



50

55

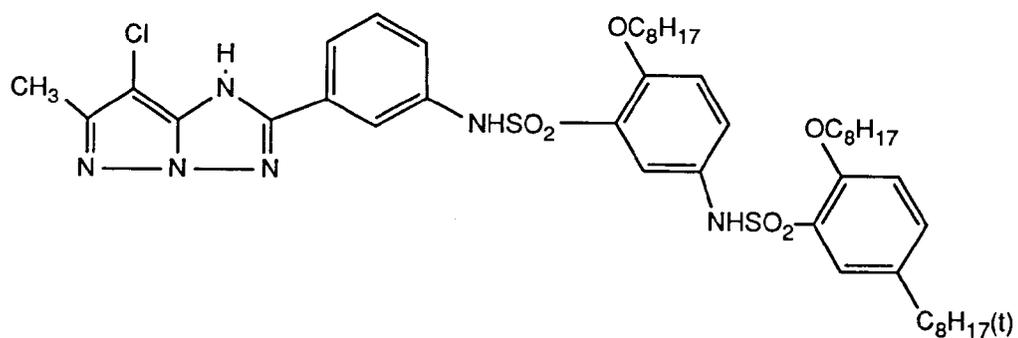
5



10

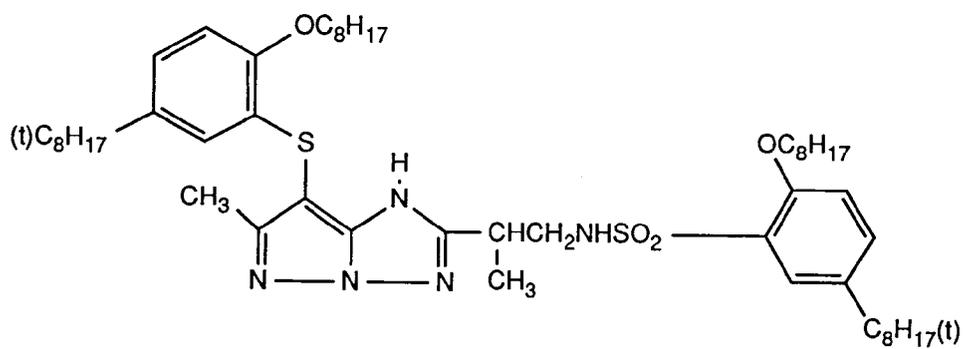
15

20



25

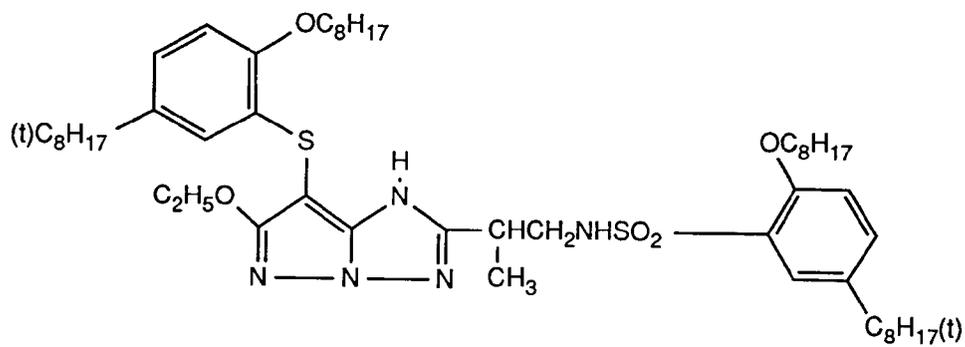
30



35

40

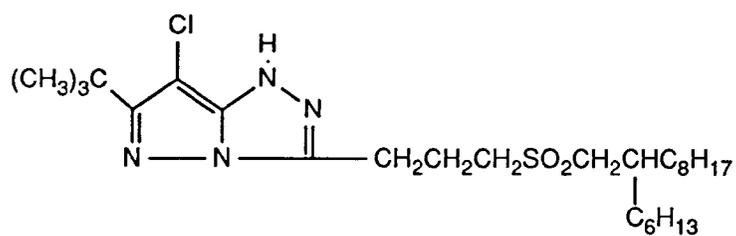
45



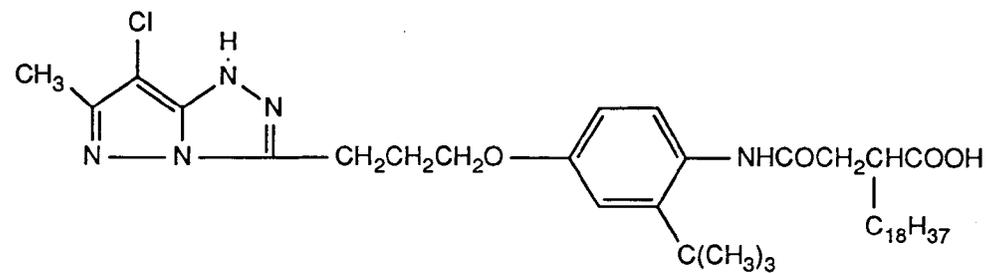
50

55

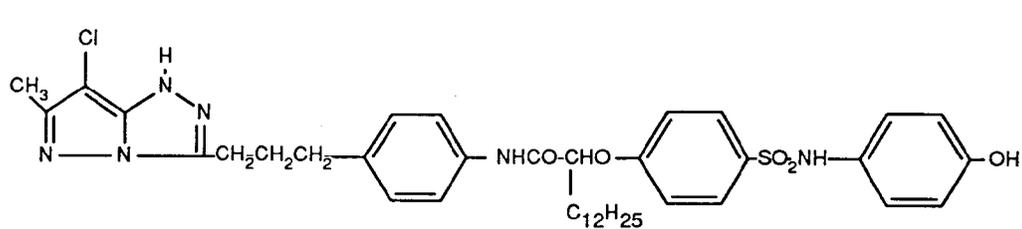
5



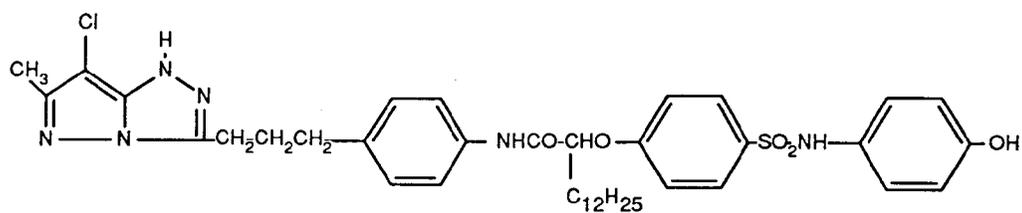
10



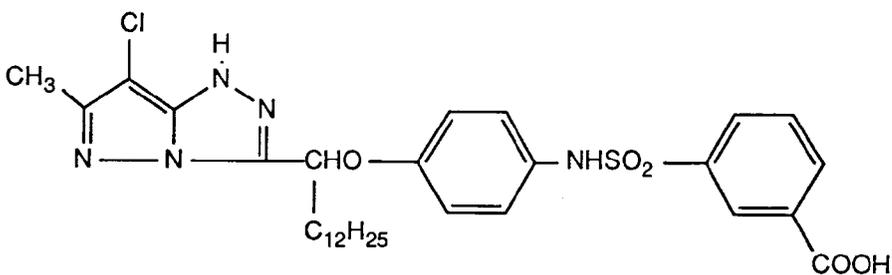
15



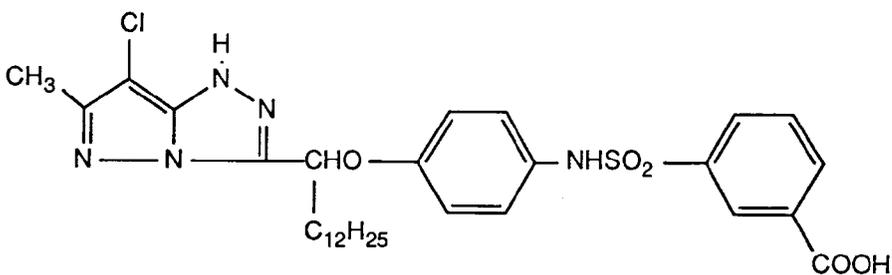
20



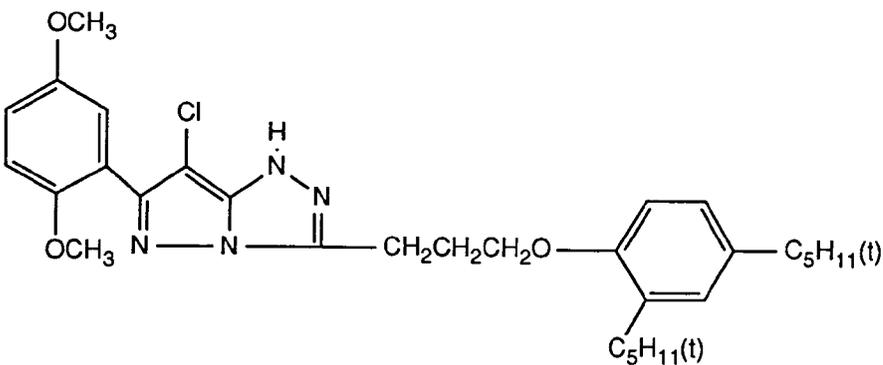
25



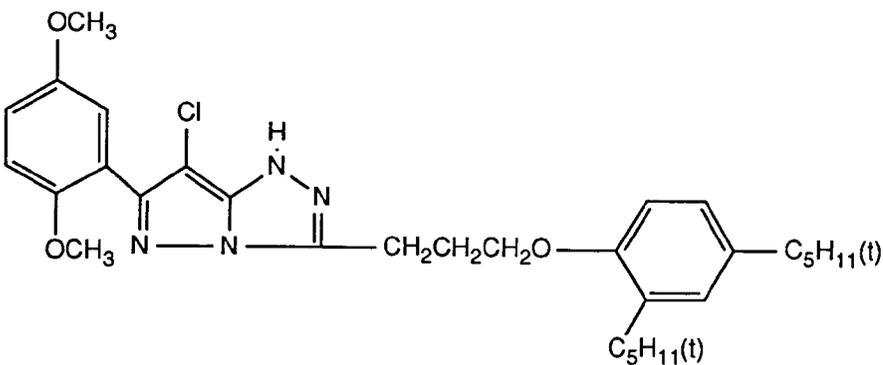
30



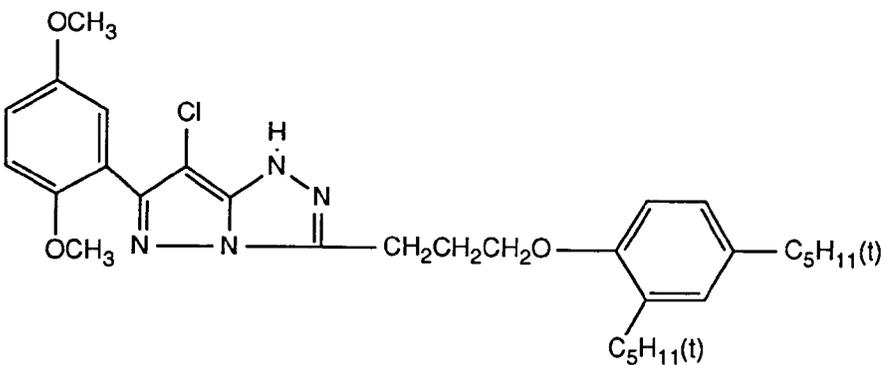
35



40



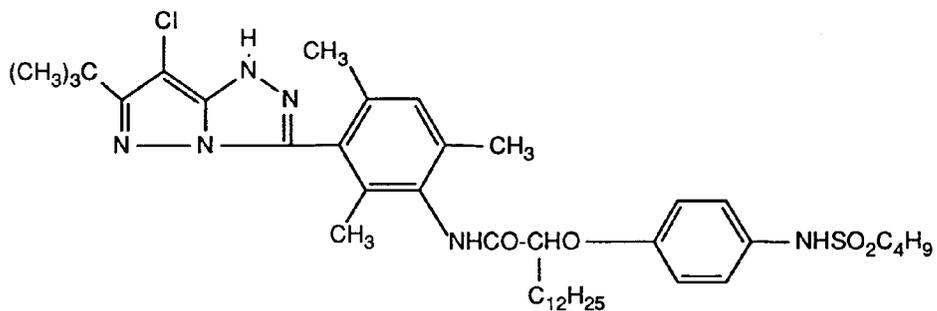
45



50

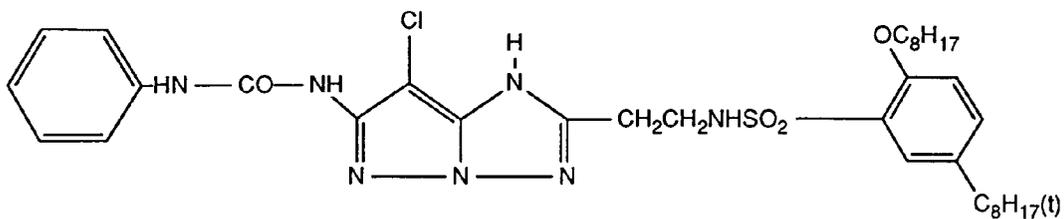
55

5



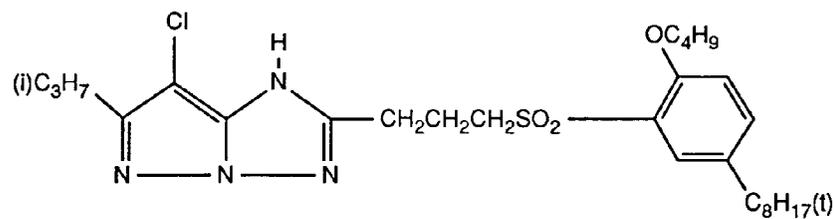
10

15



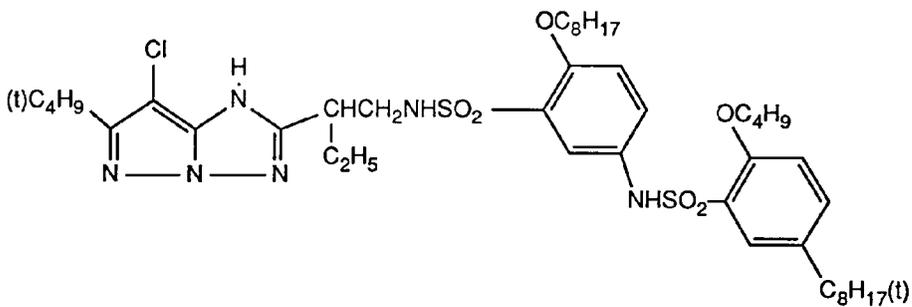
20

25



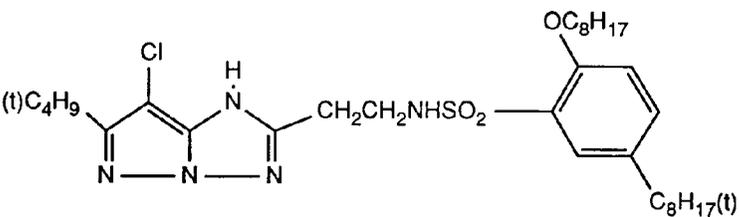
30

35



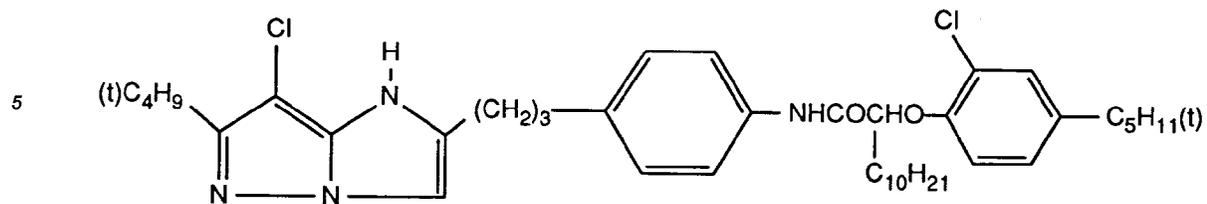
40

45

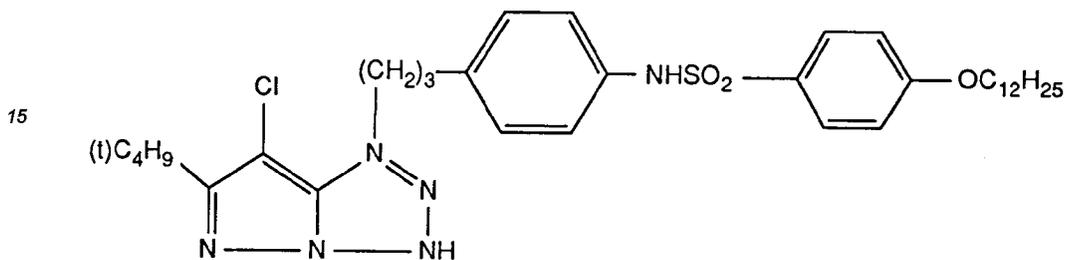


50

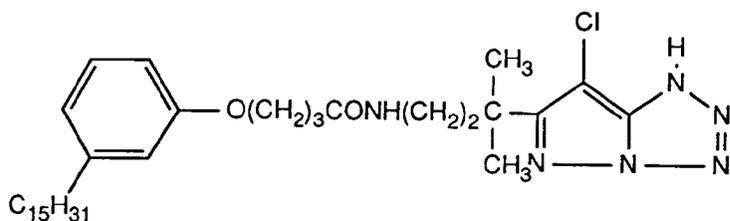
55



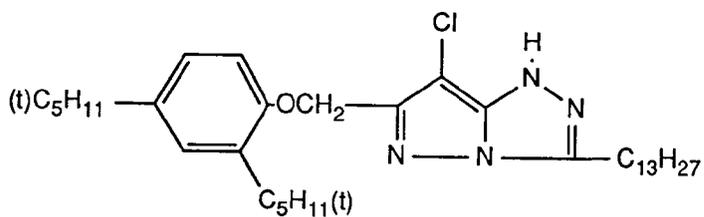
10



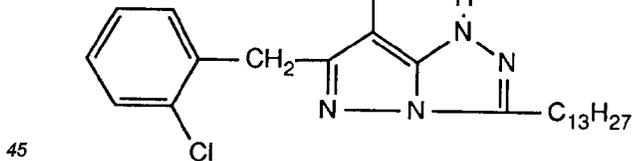
25



35



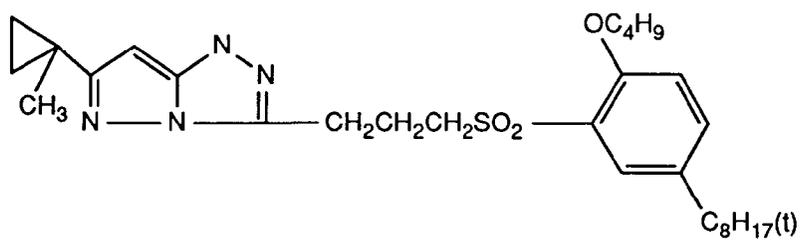
40



50

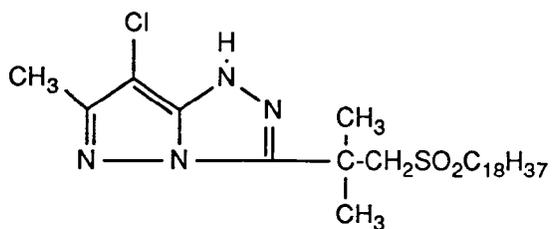
55

5



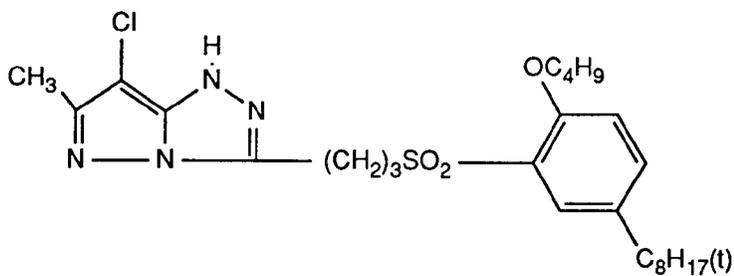
10

15



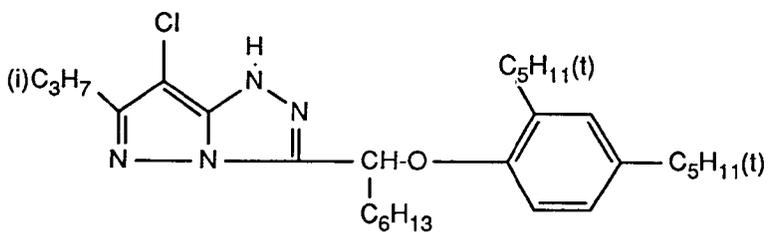
20

25



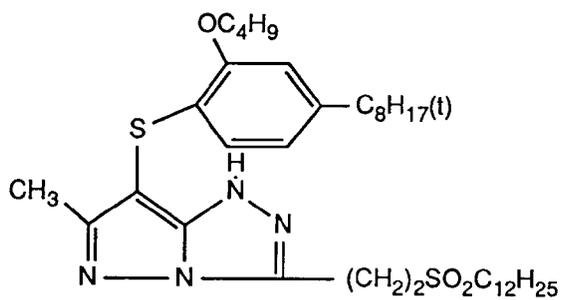
30

35



40

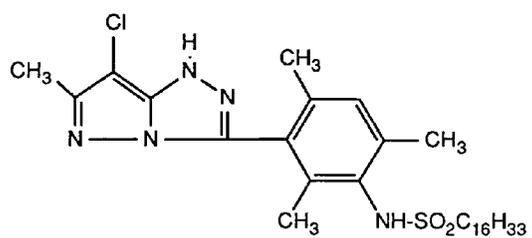
45



50

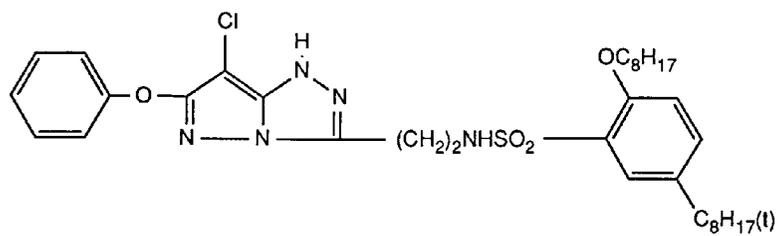
55

5



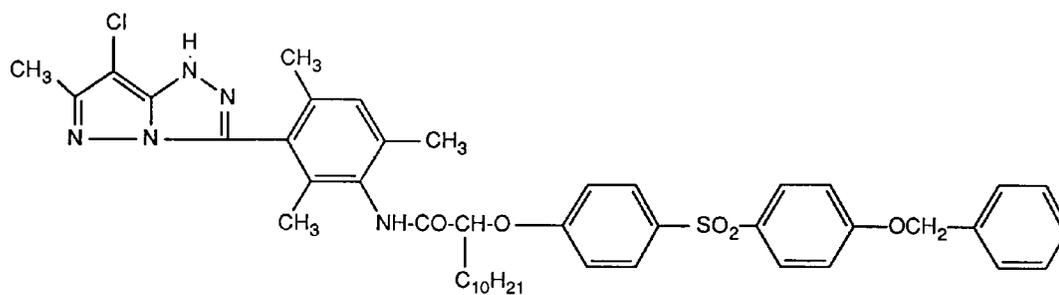
10

15



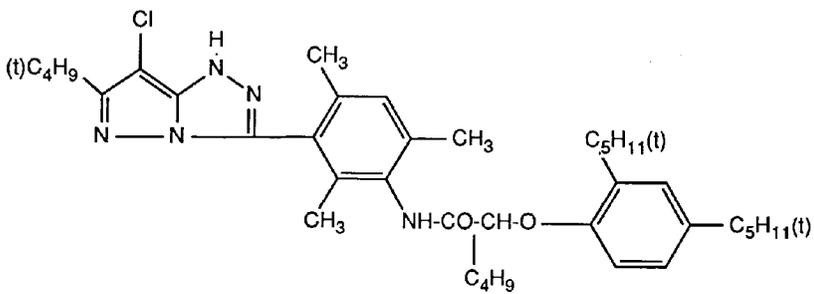
20

25



30

35

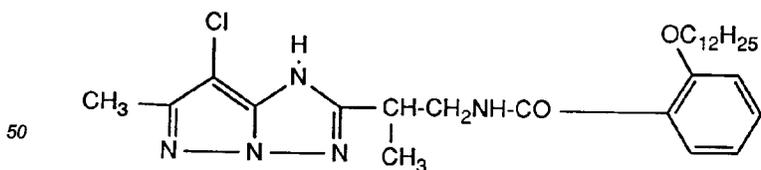
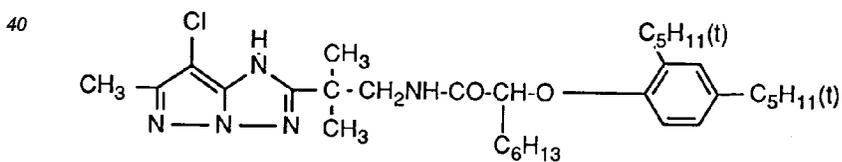
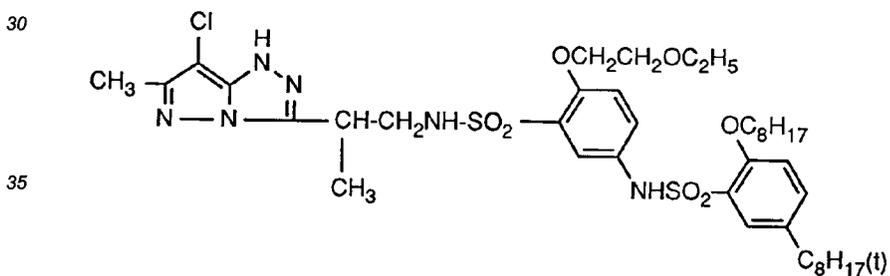
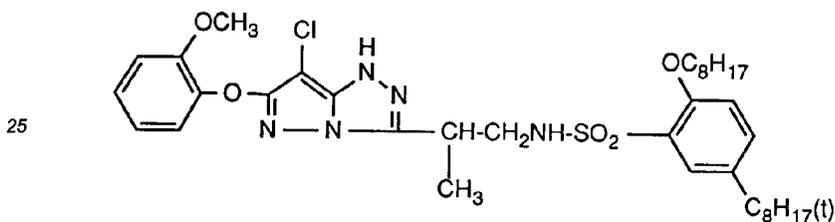
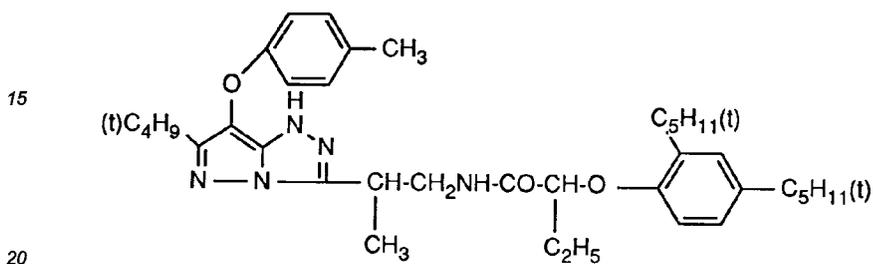
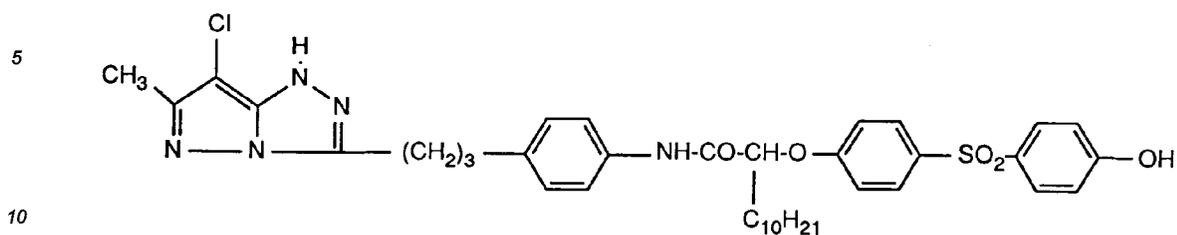


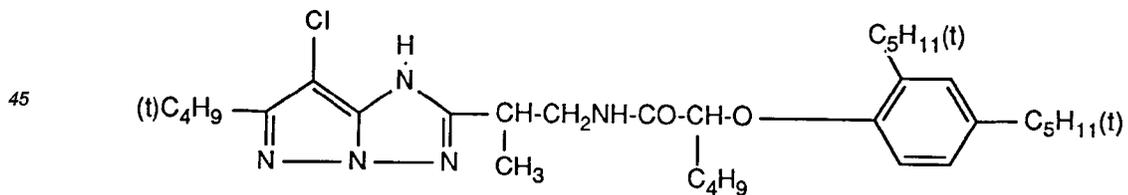
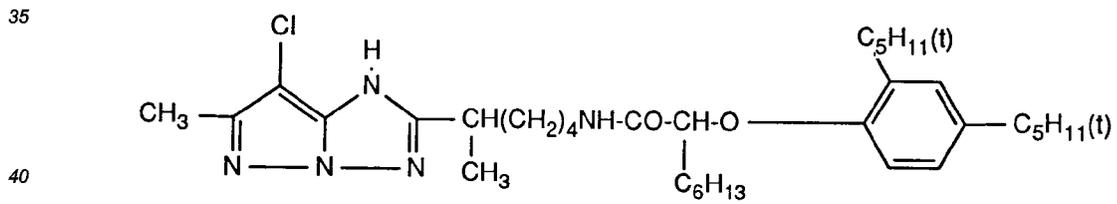
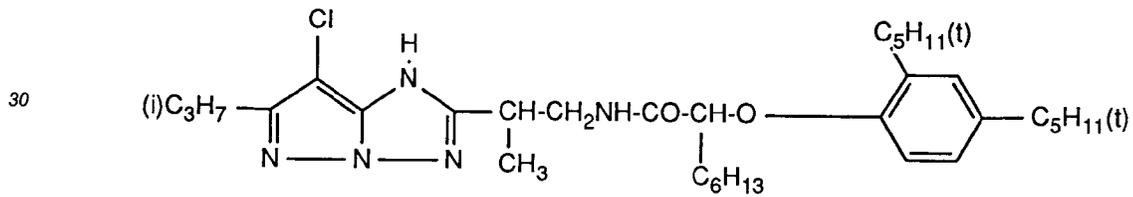
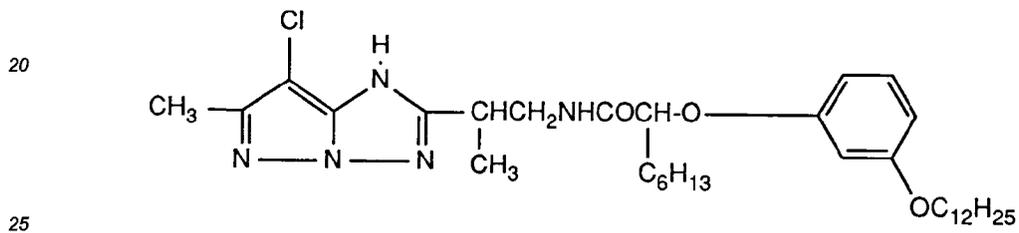
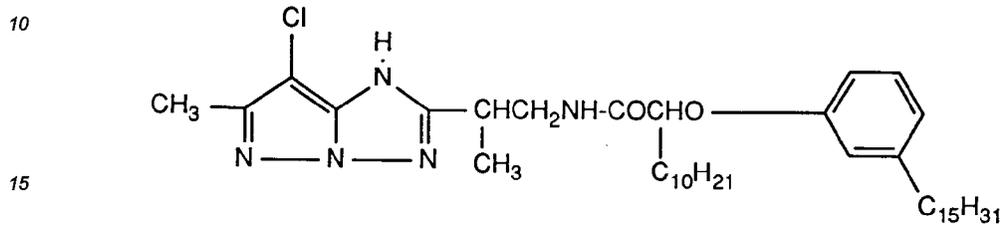
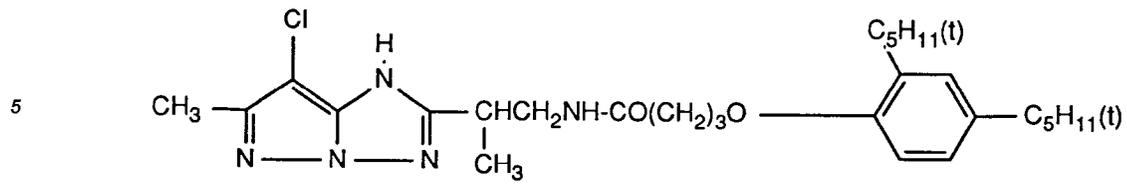
40

45

50

55



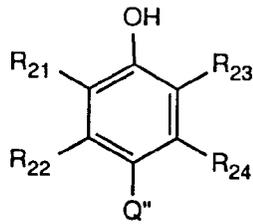


35

50 Cyankuppler können z.B. Derivate von Phenol, von 1-Naphthol oder von Pyrazolochinazolone sein. Bevorzugt sind Strukturen der Formel E,

55

5

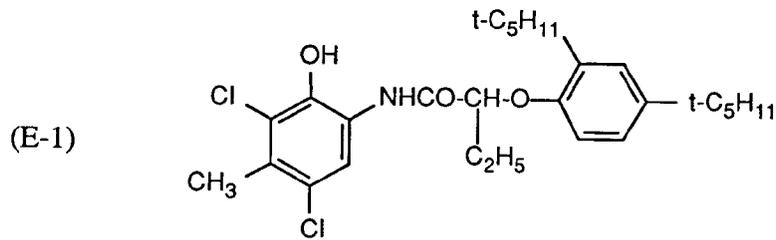


(E),

10 worin R₂₁, R₂₂, R₂₃ und R₂₄ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Carbamoyl, Amino, Sulfonamido, Phosphoramido oder Ureido sind. R₂₁ ist vorzugsweise H oder Cl, R₂₂ ist vorzugsweise eine Alkyl- oder Aminogruppe. R₂₃ ist vorzugsweise eine Aminogruppe und R₂₄ ist vorzugsweise Wasserstoff. Q'' ist Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe, die bei der Reaktion mit den oxidierten Entwickler abgespalten wird. Eine ausführliche Aufzählung von Cyankupplern ist im US-A-4,456,681 zu finden.

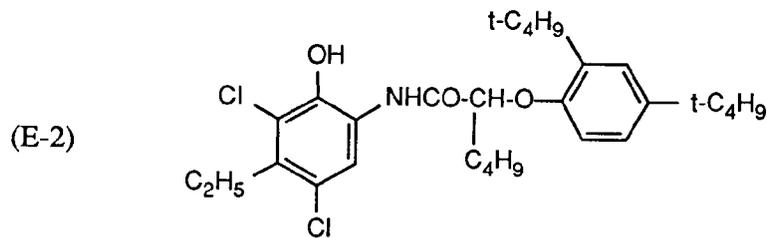
15 Beispiele von gebräuchlichen Cyankupplern sind die folgenden:

20



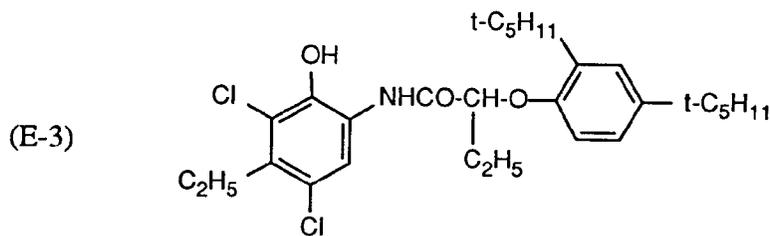
25

30



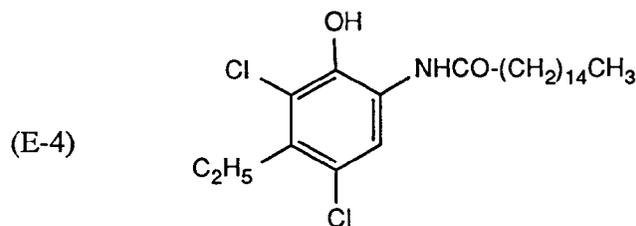
35

40



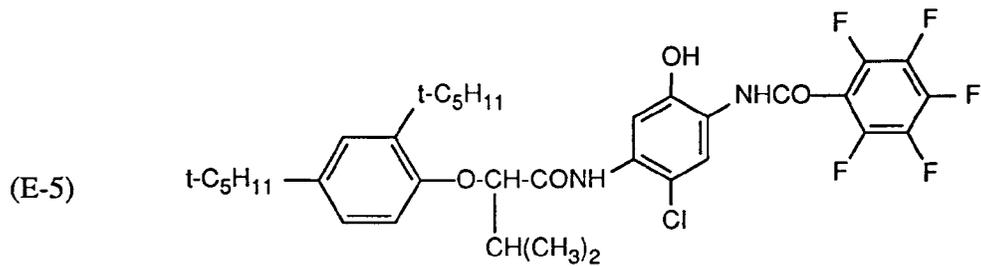
45

50



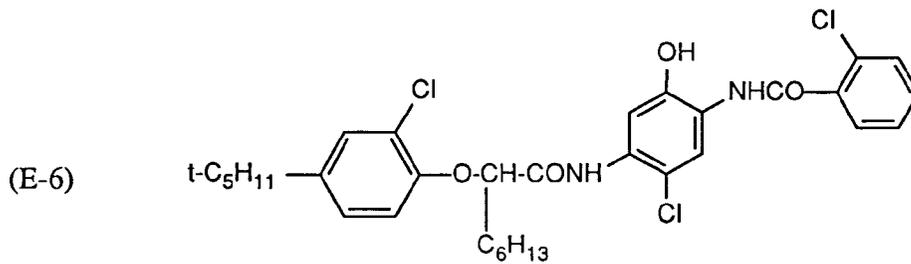
55

5



10

15



20

Weitere Beispiele von Cyankupplern sind in folgenden US-A- zu finden:

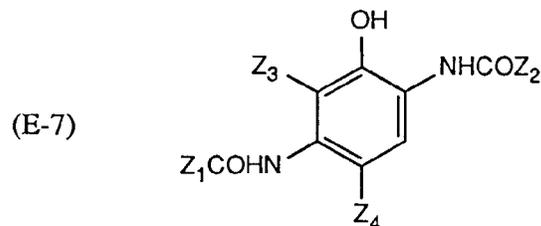
25

2,369,929, 2,423,730, 2,434,272, 2,474,293, 2,521,293, 2,521,908, 2,698,794, 2,706,684, 2,772,162, 2,801,171, 2,895,826, 2,908,573, 3,034,892, 3,046,129, 3,227,550, 3,253,294, 3,311,476, 3,386,301, 3,419,390, 3,458,315, 3,476,560, 3,476,563, 3,516,831, 3,560,212, 3,582,322, 3,583,971, 3,591,383, 3,619,196, 3,632,347, 3,652,286, 3,737,326, 3,758,308, 3,839,044, 3,880,661, 4,004,929, 4,124,396, 4,333,999, 4,463,086, 4,456,681, 4,873,183 und 4,923,791 und in den EP-A-354,549 und EP-A-398,664.

30

In der rot empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht des erfindungsgemässen Materials kommen vorzugsweise Cyankuppler der Formel

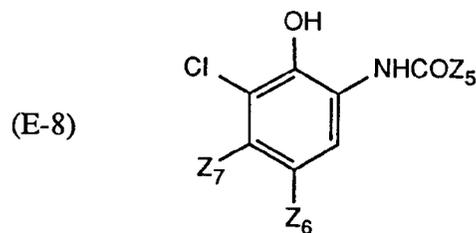
35



40

und/oder der Formel

45



50

zum Einsatz, worin

55

Z₁ Alkyl, Aryl, Z₂ Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe, oder eine Ballastgruppe, Z₃ Wasserstoff oder Halogen ist, Z₁ und Z₃ zusammen einen Ring bilden können, und Z₄ Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe ist, und Z₅ eine Ballastgruppe, Z₆ Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe und Z₇ Alkyl ist.

Die für farbfotographische Materialien üblicherweise verwendeten Farbentwickler sind p-Dialkylaminoaniline. Beispiele hierfür sind 4-Amino-N,N-diethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N,N-diethylanilin, 4-Amino-N-ethyl-

N- α -hydroxyethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N- α -hydroxyethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N- α -hydroxyethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N- α -methansulphonamidoethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N- α -methoxyethyl-anilin, 3- α -Methansulphonamidoethyl-4-amino-N,N-diethylanilin, 3-Methoxy-4-amino-N-ethyl-N- α -hydroxyethylanilin, 3-Methoxy-4-amino-N-ethyl-N- α -methoxyethylanilin, 3-Acetamido-4-amino-N,N-diethylanilin, 4-Amino-N,N-dimethylanilin, N-Ethyl-N- α -[α' -(α'' -methoxyethoxy)ethoxy]ethyl-3-methyl-4-aminoanilin, N-Ethyl-N- α -(α' -methoxyethoxy)ethyl-3-methyl-4-aminoanilin, sowie die Salze solcher Verbindungen, wie z.B. Sulfate, Hydrochloride oder Toluolsulfonate.

Die erfindungsgemäss verwendeten UV-Absorber der Formel (I) und (III) können allein oder zusammen mit dem Farbkuppler und gegebenenfalls weiteren Zusätzen in das farbphotographische Material eingearbeitet werden, indem man sie in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln vorlöst. Vorzugsweise verwendet man Lösungsmittel, die höher als 160°C siedend. Typische Beispiele solcher Lösungsmittel sind die Ester von Phthalsäure, Phosphorsäure, Zitronensäure, Benzoesäure oder von Fettsäuren, sowie Alkylamide und Phenole.

Meist verwendet man zusätzlich noch ein niedrig siedendes Lösungsmittel, um das Einarbeiten der Zusätze in das farbphotographische Material zu erleichtern. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ester wie z.B. Ethylacetat, Alkohole wie z.B. Butanol, Ketone wie z.B. Methyl-isobutyl-keton, Chlorkohlenwasserstoffe wie z.B. Methylenchlorid, oder Amide wie z.B. Dimethylformamid. Sind die Zusätze selbst flüssig, so kann man sie auch ohne Zuhilfenahme von Lösungsmitteln in das Photomaterial einarbeiten.

Weitere Details über verwendbare hochsiedende Lösungsmittel sind in den folgenden Veröffentlichungen zu finden:

Phosphate: GB-A-791,219, BE-A-755,248, JP-A-76/76739, 78/27449, 78/218,252, 78/97573, 79/148,133, 82/216,177, 82/93323 und 83/216,177 und EP-A265,296.

Phthalate: GB-A-791,219, JP-A-77/98050, 82/93322, 82/216,176, 82/218,251, 83/24321, 83/45699, 84/9888.

Amide: GB-A-791,129, JP-A-76/105,043, 77/13600, 77/61089, 84/189,556, 87/239,149, US-A-928,741, EP-A-270,341, WO 88/00723.

Phenole: GB-A-820,329, FR-A-1,220,657, JP-A-69/69946, 70/3818, 75/123,026, 75/82078, 78/17914, 78/21166, 82/212,114 und 83/45699.

Andere sauerstoffhaltige Verbindungen: US-A-3,748,141, 3,779,765, JP-A-73/75126, 74/101,114, 74/10115, 75/101,625, 76/76740, 77/61089, EP-A-304,810 und BE-A-826,039.

Sonstige Verbindungen: JP-A-72/115,369, 72/130,258, 73/127,521, 73/76592, 77/13193, 77/36294, 79/95233, 91/2,748, 83/105,147 und Research Disclosure 82/21918.

Die Menge an hochsiedendem Lösungsmittel liegt z.B. im Bereich von 50 mg bis 2 g pro m² Träger, vorzugsweise von 200 mg bis 1 g pro m².

Die photographischen Schichten können ferner Farbschleier-Inhibitoren enthalten. Diese verhindern das Entstehen von Farbschleiern, wie sie beispielsweise durch Reaktion des Kupplers mit unabsichtlich oxidiertem Entwickler oder mit Nebenprodukten des Farbbildungsprozesses entstehen. Solche Farbschleierinhibitoren sind meist Hydrochininderivate, können aber auch Derivate von Aminophenolen, von Gallussäure oder von Ascorbinsäure sein. Typische Beispiele hierfür sind in folgenden Veröffentlichungen zu finden:

US-A-2,360,290, 2,336,327, 2,403,721, 2,418,613, 2,675,314, 2,701,197, 2,704,713, 2,728,659, 2,732,300, 2,735,365; EP-A-124,877, EP-A-277,589, EP-A-338,785; JP-A-75/92988, 75/92989, 75/93928, 75/110,337, 84/5,247 und 77/146,235.

Die photographischen Schichten können auch sogenannte DIR-Kuppler (DIR bedeutet Development Inhibition Release) enthalten, die mit dem oxidierten Entwickler farblose Verbindungen ergeben. Sie werden zugesetzt zur Verbesserung der Schärfe und der Körnigkeit der Farbbilder.

Die photographischen Schichten im erfindungsgemässen Material können auch weitere UV-Absorber enthalten. Beispiele für solche UV-Absorber sind Benzotriazole, 2-Hydroxybenzophenone, Salicylsäureester, Acrylnitril-derivate oder Thiazoline. Solche UV-Absorber sind z.B. in folgenden Veröffentlichungen näher erläutert: US-A-3,314,794, 3,352,681, 3,705,805, 3,707,375, 4,045,229, 3,700,455, 3,533,794, 3,698,907, 3,705,805, 3,738,837, 3,762,272, 4,163,671, 4,195,999, 4,309,500, 4,431,726, 4,443,543, 4,576,908, 4,749,643, GB-A-1,564,089, EP-A-190,003 und JP-A-71/2784, 81/111,826, 81/27, 146, 88/53,543 und 88/55,542. Bevorzugte UV-Absorber sind Benzotriazole, insbesondere 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzotriazole und vorzugsweise solche der oben gezeigten Formel (III).

Die photographischen Schichten können auch phenolische Verbindungen enthalten, die als Lichtschutzmittel für das Farbbild sowie als Mittel gegen Farbschleier wirken. Sie können in einer lichtempfindlichen Schicht (Farbschicht) oder in einer Zwischenschicht enthalten sein, allein oder zusammen mit anderen Additiven. Solche Verbindungen sind z.B. in den folgenden Veröffentlichungen näher beschrieben: US-A-3,700,455, 3,591,381, 3,573,052, 4,030,931, 4,174,220, 4,178,184, 4,228,235, 4,279,990, 4,346,165, 4,366,226, 4,447,523, 4,528,264, 4,581,326, 4,562,146, 4,559,297, GB-A-1,309,277, 1,547,302, 2,023,862, 2,135,788, 2,139,370, 2,156,091; DE-A-2,301,060, 2,347,708, 2,526,468, 2,621,203, 3,323,448; DD-A-

200,691, 214,468; EP-A-106,799, 113,124, 125,522, 159,912, 161,577, 164,030, 167,762, 176,845, 246,766, 320,776; JP-A-74/134,326, 76/127,730, 76/30462, 77/3822, 77/154,632, 78/10842, 79/48535, 79/70830, 79/73032, 79/147,038, 79/154,325, 79/155,836, 82/142,638, 83/224,353, 84/5246, 84/72443, 84/87456, 84/192,246, 84/192,247, 84/204,039, 84/204,040, 84/212,837, 84/220,733, 84/222,836, 84/228,249, 86/2540, 86/8843, 86/18835, 86/18836, 87/11456, 87/42245, 87/62157, 86/6652, 89/137,258 sowie in Research Disclosure 79/17804.

Die photographischen Schichten können auch gewisse Phosphor-III-Verbindungen, insbesondere Phosphite und Phosponite, enthalten. Diese fungieren als Lichtschutzmittel für die Farbbilder sowie als Dunkellagerstabilisator für Magentakuppler. Man setzt sie vorzugsweise den hochsiedenden Lösungsmitteln zu, zusammen mit dem Kuppler. Solche Phosphor-III-Verbindungen sind z.B. in den folgenden Veröffentlichungen näher beschrieben: US-A-4,407,935, US-A-4,436,811, US-A-4,956,406, EP-A-181,289, JP-A-73/32728, JP-A-76/1420 und JP-A-55/66741.

Die photographischen Schichten können auch metallorganische Komplexe enthalten, die Lichtschutzmittel für die Farbbilder sind, insbesondere für die Magenta-Farbstoffe. Solche Verbindungen und deren Kombination mit anderen Additiven sind z.B. in folgenden Veröffentlichungen näher beschrieben: US-A-4,050,938, 4,239,843, 4,241,154, 4,242,429, 4,241,155, 4,242,430, 4,273,854, 4,246,329, 4,271,253, 4,242,431, 4,248,949, 4,245, 195, 4,268,605, 4,246,330, 4,269,926, 4,245,018, 4,301,223, 4,343,886, 4,346,165, 4,590,153; JP-A-81/167,138, 81/168,652, 82/30834, 82/161,744; EP-A-137,271, 161,577, 185,506; DE-A-2,853,865.

Die photographischen Schichten können auch Hydrochinonverbindungen enthalten. Diese wirken als Lichtschutzmittel für die Farbkuppler und für die Farbbilder sowie als Abfänger von oxidiertem Entwickler in Zwischenschichten. Sie werden vor allem in der Magentaschicht verwendet. Solche Hydrochinon-Verbindungen und deren Kombinationen mit anderen Additiven sind z.B. in folgenden Veröffentlichungen näher beschrieben:

US-A-2,360,290, 2,336,327, 2,403,721, 2,418,613, 2,675,314, 2,701,197, 2,710,801, 2,732,300, 2,728,659, 2,735,765, 2,704,713, 2,937,086, 2,816,028, 3,582,333, 3,637,393, 3,700,453, 3,960,570, 3,935,016, 3,930,866, 4,065,435, 3,982,944, 4,232,114, 4,121,939, 4,175,968, 4,179,293, 3,591,381, 3,573,052, 4,279,990, 4,429,031, 4,346,165, 4,360,589, 4,346,167, 4,385,111, 4,416,978, 4,430,425, 4,277,558, 4,489,155, 4,504,572, 4,559,297, FR-A-885,982; GB-A-891,158, 1,156,167, 1,363,921, 2,022,274, 2,066,975, 2,071,348, 2,081,463, 2,117,526, 2,156,091; DE-A-2,408,168, 2,726,283, 2,639,930, 2,901,520, 3,308,766, 3,320,483, 3,323,699; DD-A-216,476, 214,468, 214,469, EP-A-84290, 110,214, 115,305, 124,915, 124,877, 144,288, 147,747, 178,165, 161,577; JP-A-75/33733, 75/21249, 77/128, 130, 77/146,234, 79/70036, 79/133,131, 81/83742, 81/87040, 81/109,345, 83/134,628, 82/22237, 82/112,749, 83/17431, 83/21249, 84/75249, 84/149,348, 84/182,785, 84/180,557, 84/189,342, 84/228,249, 84/101,650, 79/24019, 79/25823, 86/48856, 86/48857, 86/27539, 86/6652, 86/72040, 87/11455, 87/62157, sowie in Research Disclosure 79/17901, 79/17905, 79/18813, 83/22827 und 84/24014.

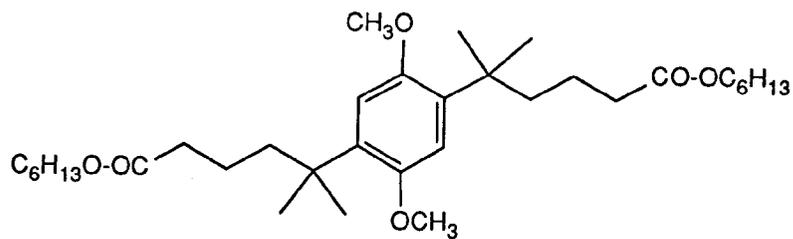
Die photographischen Schichten können auch Derivate von Hydrochinonethern enthalten. Diese Verbindungen wirken als Lichtschutzmittel und sind besonders geeignet zur Stabilisierung von Magenta-Farbstoffen. Solche Verbindungen und deren Kombination mit anderen Additiven sind z.B. in folgenden Veröffentlichungen näher beschrieben:

US-A 3,285,937, 3,432,300, 3,519,429, 3,476,772, 3,591,381, 3,573,052, 3,574,627, 3,573,050, 3,698,909, 3,764,337, 3,930,866, 4,113,488, 4,015,990, 4,113,495, 4,120,723, 4,155,765, 4,159,910, 4,178,184, 4,138,259, 4,174,220, 4,148,656, 4,207,111, 4,254,216, 4,134,011, 4,273,864, 4,264,720, 4,279,990, 4,332,886, 4,436,165, 4,360,589, 4,416,978, 4,385,111, 4,459,015, 4,559,297; GB-A 1,347,556, 1,366,441, 1,547,392, 1,557,237, 2,135,788; DE-A 3,214,567; DD-214,469, EP-A 161,577, 167,762, 164,130, 176,845; JP-A 76/123,642, 77/35633, 77/147,433, 78/126, 78/10430, 78/53321, 79/24019, 79/25823, 79/48537, 79/44521, 79/56833, 79/70036, 79/70830, 79/73032, 79/95233, 79/145,530, 80/21004, 80/50244, 80/52057, 80/70840, 80/139,383, 81/30125, 81/151,936, 82/34552, 82/68833, 82/ 204,306 82/204,037, 83/134,634, 83/207,039, 84/60434, 84/101,650, 84/87450, 84/149,348, 84/182,785, 86/72040, 87/11455, 87/62157, 87/63149, 86/2151, 86/6652, 86/48855, 89/309,058 sowie in Research Disclosure 78/17051.

Als Stabilisatoren für die Magentakuppler kommen beispielsweise in Frage:

5

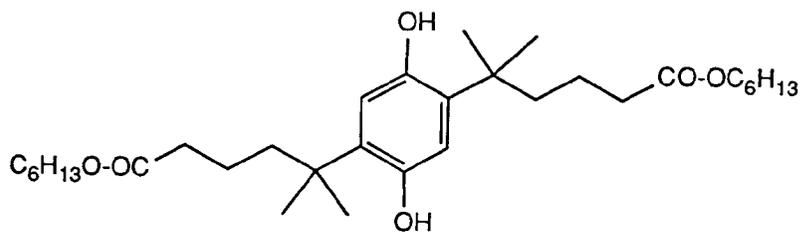
(ST-1)



10

15

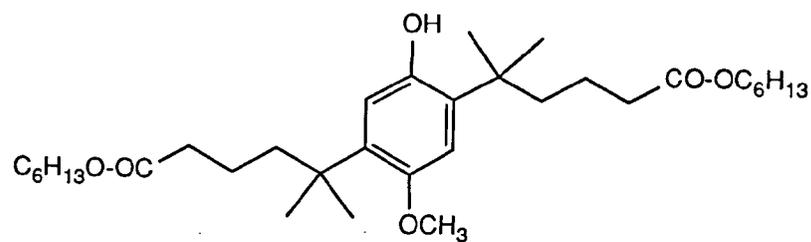
(ST-2)



20

25

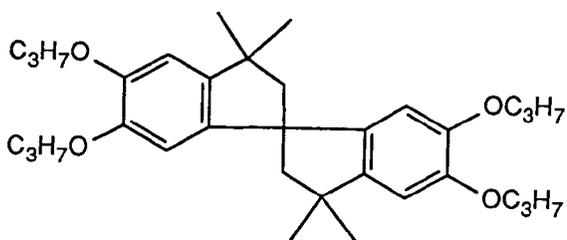
(ST-3)



30

35

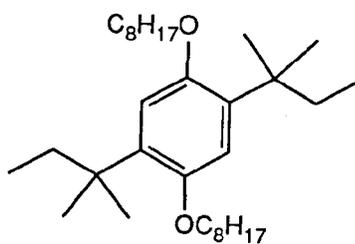
(ST-4)



40

45

(ST-5)

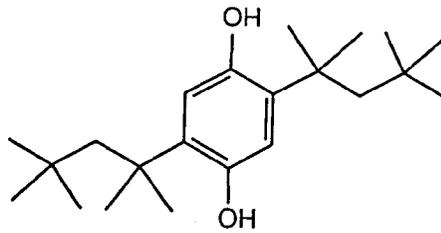


50

55

5

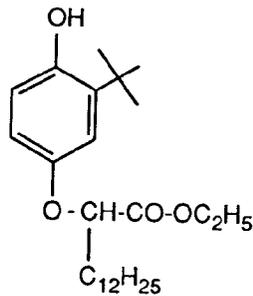
(ST-6)



10

15

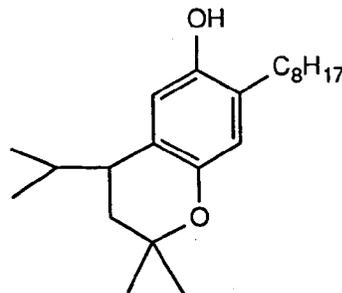
(ST-7)



20

25

(ST-8)



30

Als Silberhalogenidemulsionen können übliche Silberchlorid-, -bromid oder -jodidemulsionen verwendet werden oder Mischungen hiervon wie Silberchlorobromid- und Silberchloriodidemulsionen, worin die Silberhalogenide alle bekannten Kristallformen aufweisen können. Der Verwendung von Silberchloridemulsionen kommt im erfindungsgemässen Material besondere Bedeutung zu. Die Herstellung solcher Emulsionen sowie deren Sensibilisierung sind in RESEARCH DISCLOSURE, November 1989, Nr. 307,105 beschrieben. Diese Publikation erwähnt ferner eine Reihe von Bindemitteln für die genannten Emulsionen, welche auch in den erfindungsgemässen Materialien Anwendung finden können. Dasselbe gilt für die in der Publikation genannten Träger.

Die Silberhalogenidemulsion, welche zur Durchführung dieser Erfindung verwendbar ist, kann für alle gewünschten Wellenlängen sensibilisiert werden mit Hilfe von Sensibilisierungspigmenten. Es können hierfür Cyanin-Pigmente, Merocyanin-Pigmente, holopolare Pigmente, Hemicyanin-Pigmente, Styryl-Pigmente oder Hemioxanol-Pigmente verwendet werden.

In dem photosensitiven Material können wasserlösliche Farbstoffe enthalten sein, um beispielsweise die Klarheit zu verbessern, indem sie die Strahlenschädigung verhindern. Es können hierfür Oxonol-Farbstoffe, Hemioxonol-Farbstoffe, Styryl-Farbstoffe, Merocyanin-Farbstoffe, Cyanin-Farbstoffe, Anthrachinon-Farbstoffe und Azo-Farbstoffe verwendet werden.

Es können mit dem erfindungsgemässen Material auch weitere Materialien wie beispielsweise in JP-A-87/215,272, 92/9,035, 92/21,840 und EP-A-429,240 beschrieben verwendet werden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter.

Beispiel 1: Auf ein mit Polyethylen beschichtetes Trägermaterial wird zuerst eine Gelatineschicht aufgetragen, die Silberbromid, und einen Cyankuppler enthält, dann eine Gelatineschicht, die den UV-Absorber der Formel (I) enthält (Deckschicht).

Die Zusammensetzung der Gelatineschichten (pro m²) ist folgende:

Komponente	AgBr-Schicht	Deckschicht
Gelatine	5.15 g	1.2 g
Härter	300 mg	40 mg
Netzmittel	170 mg	100 mg
Silberbromid	260 mg	--
Trikresylphosphat	A	510 mg
Cyankuppler	0.535 mM	--
UV-Absorber	--	500 mg

$A \text{ (Oelmenge)} = 1,5 \times \text{Cyankupplermenge}$

Als Härter wird 2,4-Dichlor-6-hydroxytriazin verwendet, als Netzmittel das Natriumsalz der Diisobutylnaphthalinsulfonsäure.

Auf die so erhaltenen Proben wird jeweils ein Stufenkeil mit einem Dichteunterschied von 0,15 logE pro Stufe aufbelichtet und anschliessend gemäss den Vorschriften des Herstellers im Verarbeitungsprozess E+2 der Firma Kodak für Negativ-Farbpapiere verarbeitet.

Nach Belichtung und Verarbeitung wird die Remissionsdichte im rot für die Cyanstufe mit einer Dichte zwischen 0,9 und 1,1 des Keils gemessen. Dann wird der Keil in einem Atlas-Belichtungsgerät mit total 30 kJ/cm² belichtet und erneut die Remissionsdichte gemessen.

In den Proben, die einen erfindungsgemässen UV-Absorber enthalten, wird eine geringere Abnahme der Cyanfarbstoffdichte festgestellt.

Beispiel 2: Auf ein mit Polyethylen beschichtetes Trägermaterial wird eine Gelatineschicht aufgetragen, die Silberbromid, einen Cyankuppler und einen UV-Absorber der Formel (I) enthalten.

Die Gelatineschicht enthält folgende Komponenten (je m² Trägermaterial)

Komponente	AgBr-Schicht
Gelatine	5.15 g
Härtungsmittel	300 mg
Netzmittel (anionisch)	170 mg
Silberbromid	260 mg
Trikresylphosphat	A
Cyankuppler	0.535 mM
UV-Absorber	siehe Tabelle Y

$A \text{ (Oelmenge)} = 1,5 \times \text{Cyankupplermenge}$

Nach Belichtung und Verarbeitung wie in Beispiel 1 beschrieben, wird die Remissionsdichte im Rot für die Cyanstufe mit einer Dichte zwischen 0,9 und 1,1 des Keils gemessen. Dann wird der Keil in einem Atlas-Belichtungsgerät mit total 30 kJ/cm² belichtet und erneut die Remissionsdichte gemessen. Der Farbstoffdichteverlust (-ΔD) in % ist wie in Tabelle Y angegeben.

5

Tabelle Y:

10

Cyankuppler (mg)	UV-Absorber (mg)	-ΔD
E-1 (264)	-	20
E-1 (264)	(3) (264)	16
E-1 (264)	(4) (264)	16
E-3 (272)	-	22
E-3 (272)	(3) (264)	20
E-5 (358)	-	41
E-5 (358)	(3) (358)	26
E-5 (358)	(4) (358)	28
E-6 (331)	-	44
E-6 (331)	(3) (331)	35
E-6 (331)	(4) (331)	35

15

20

25

30

35

Beispiel 3: Die in der nachstehenden Tabelle aufgeführte Menge von UV-Absorber wird in 2 ml Essigester gelöst. 1 ml von dieser Lösung wird mit 9 ml einer wässrigen Gelatinelösung (welche 27,6 g/l Gelatine und 6,8 g/l einer 8%igen wässrigen Lösung von 4,8-Diisobutyl-naphthalen-2-sulfonsäure (Natriumsalz) als Netzmittel enthält) gemischt. Diese Mischung wird 3 Minuten mit Ultraschall emulgiert. 7,5 ml dieser UV-Absorber Emulsion wird mit 4,5 ml einer wässrigen Härterlösung (bestehend aus 0,24 % von 2-Hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kaliumsalz) gemischt. 8 ml dieser Emulsion werden auf einen Polyesterträger (13x18 cm) gegossen. Der Guss wird 7 Tage bei Raumtemperatur gehärtet. Mit einem UV-Spektrometer werden nun Werte für die maximale Dichte im Bereich von 330-380 nm erfasst. Dann wird die Probe in einem Atlas-Belichtungsgerät mit insgesamt 60 kJ/cm² belichtet, erneut die maximale Dichte bestimmt und die Differenz (-DD in %) zwischen den entsprechenden Werten berechnet:

40

45

50

55

Tabelle 7:

UV-Absorber	(mg)	UV-Absorberverlust - ΔD (%)	
		Atlas	60 kJ/cm ²
(3)	(41)		1
(4)	(49)		1
(5)	(63)		3
(6)	(42)		0
(7)	(40)		2
(8)	(50)		2

Beispiel 4: Es wird wie in Beispiel 3 verfahren, jedoch werden die Proben mit insgesamt 75 kJ/cm² belichtet.
Die Resultate zeigt die nachfolgende Tabelle:

Tabelle 8:

UV-Absorber	(mg)	UV-Absorberverlust - ΔD (%)	
		Atlas	75 kJ/cm ²
(43)	(38)		9
(44)	(55)		13
(46)	(36)		12
(48)	(34)		10
(53)	(50)		10
(54)	(42)		12

Beispiel 5: Es wird ein photographisches Material mit folgendem Schichtbau hergestellt:

5	oberste Schicht
	Rotempfindliche Schicht
10	Zweite Gelatinezwischen-schicht
	Grünempfindliche Schicht
15	Erste Gelatinezwischen-schicht
	Blaueempfindliche Schicht
20	Polyethylen-Träger

Die Gelatineschichten bestehen aus folgenden Komponenten (je m² Trägermaterial):

25

Blaueempfindliche Schicht

α -(3-Benzyl-4-ethoxyhydantoin-1-yl)- α -pivaloyl-2-chloro-5-[α -(2,4-di-t-amyphenoxy)butanamido]acetanilid (400 mg)

30 α -(1-Butyl-phenylurazol-4-yl)- α -pivaloyl-5-(3-dodecansulfonyl-2-methylpropanamido)-2-methoxyacetamid (400 mg)

Dibutylphthalat (130 mg)

Dinonylphthalat (130 mg)

Gelatine (1200 mg)

35 1,5-Dioxa-3-ethyl-3-[β -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyloxymethyl]-8,10-diphenyl-9-thia-[5,5]spiroundecan (150 mg)

Bis(1-acryloyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)2,2-bis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate (150 mg)

3,5-Di-t-butyl-4-hydroxy-(2,4-di-t-amyphenyl)-benzoate (150 mg)

Poly(N-t-butylacrylamid) (50 mg)

40 blaueempfindliche Silberchlorobromid-emulsion (240 mg)

Erste Gelatinezwischen-schicht

Gelatine (1000 mg)

45 2,5-Di-t-octylhydrochinon (100 mg)

5-[2,5-Dihydroxy-4-(4-hexyloxycarbonyl-1,1-dimethylbutyl)phenyl]-5-methylhexansäurehexylester (100 mg)

Dibutylphthalat (200 mg)

Diisodecylphthalat (200 mg)

50 Grünempfindliche Schicht

7-Chloro-2-[2-[2-(2,4-di-t-amyphenoxy)octanamido]-1-methylethyl]-6-methyl-1H-pyrazolo[1,5-b][1,2,4]triazol (100 mg)

6-t-Butyl-7-chloro-3-(3-dodecansulfonylpropyl)-1H-pyrazolo[5,1-o][1,2,4]triazol (100 mg)

55 Dibutylphthalat (100 mg)

Dikresylphosphat (100 mg)

Triocylphosphat (100 mg)

Gelatine (1400 mg)

- 3,3,3',3'-Tetramethyl-5,5',6,6'-tetrapropoxy-1,1'-spirobiindane (100 mg)
 4-(i-Tridecyloxyphenyl)thiomorpholine-1,1-dioxide (100 mg)
 4,4'-Butyliden-bis(3-methyl-6-t-butylphenol) (50 mg)
 2,2'-Isobutyliden-bis(4,6-dimethylphenol) (10 mg)
 5 3,5-Dichloro-4-(hexadecyloxy-carbonyloxy)ethylbenzoat (20 mg)
 3,5-Bis[3-(2,4-di-t-amylphenoxy)propylcarbamoyl]natriumbenzolsulfinat (20 mg)
 grünempfindliche Silberchlorobromid-emulsion (150 mg)

Zweite Gelatinezwischenschicht

- 10 Gelatine (1000 mg)
 5-Chloro-2-(3,5-di-t-butyl-2-hydroxyphenyl)benz-1,2,3-triazol (200 mg)
 2-(3-Dodecyl-2-hydroxy-5-methylphenyl)benz-1,2,3-triazol (200 mg)
 Trinonylphosphat (300 mg)
 15 2,5-Di-t-octylhydrochinon (50 mg)
 5-[2,5-Dihydroxy-4-(4-hexyloxy-carbonyl-1,1-dimethylbutyl)phenyl]-5-methylhexansäurehexylester (50 mg)

Rotempfindliche Schicht

- 20 2-[α -(2,4-Di-t-amylphenoxy)butanamido]-4,6-di-chloro-5-ethylphenol (150 mg)
 2,4-Dichloro-3-ethyl-6-hexadecanamidophenol (150 mg)
 4-Chloro-2-(1,2,3,4,5-pentafluorobenzamido)-5-[2-(2,4-di-t-amylphenoxy)-3-methylbutanamido]phenol (100 mg)
 Dioctylphthalat (100 mg)
 25 Dicyclohexylphthalat (100 mg)
 Gelatine (1200 mg)
 5-Chloro-2-(3,5-di-t-butyl-2-hydroxyphenyl)benz-1,2,3-triazol (100 mg)
 2-(3-Dodecyl-2-hydroxy-5-methylphenyl)benz-1,2,3-triazol (100 mg)
 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxy-(2,4-di-t-amylphenyl)-benzoate (50 mg)
 30 Poly(N-t-butylacrylamid) (300 mg)
 N,N-Diethyl-2,4-di-t-amylphenoxyacetamid (100 mg)
 2,5-Di-t-octylhydrochinon (50 mg)
 rotempfindliche Silberchlorobromid-emulsion (200 mg)

- 35 Die oberste Schicht wird mit und ohne UV-Absorber hergestellt

mit UV-Absorber:

- 2,5-Di-t-octylhydrochinon (20 mg)
 5-[2,5-Dihydroxy-4-(4-hexyloxy-carbonyl-1,1-dimethylbutyl)phenyl]-5-methylhexansäurehexylester (20 mg)
 40 Gelatine (400 mg)
 Trinonylphosphat (120 mg)
 UV-Absorber Verb. Nr. (3) (200 mg)

ohne UV-Absorber:

- Gelatine (800 mg)
 45 Als Härter wird 2,4-Dichlor-6-hydroxytriazin verwendet, als Netzmittel das Natriumsalz der Diisobutyl-naphthalinsulfonsäure.

Auf die 2 Proben werden (mit blauem, grünem bzw. rotem Licht) jeweils drei Stufenkeile mit einem Dichteunterschied von 0, 15 kJ pro Stufe aufbelichtet.

Anschliessend wird gemäss Verarbeitungsprozess RA-4 (Kodak) für Farbpapiere verfahren.

- 50 Nach Belichtung und Verarbeitung werden die Remissionsdichten im Rot für die Cyanstufe, im Grün für die Magentastufe und im Blau für die Gelbstufe bei einer Dichte zwischen 0,9 und 1,1 der Keile gemessen. Dann werden die Keile in einem Atlas-Belichtungsgerät mit insgesamt 15 kJ/cm² belichtet und es werden erneut die Remissionsdichten gemessen.

- Auch bei dem Magentakeil wird die Remissionsdichte vor und nach der Belichtung im Blau für die Vergilbung gemessen.
 55

Die Anwesenheit der UV-Absorber reduziert den Farbstoffdichteverlust des Cyan-, Magenta- und Gelbbildfarbstoffs.

Beispiel 6:

Herstellung von 2-[2-Hydroxy-4-(3-n-butoxy-2-acetoxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin

5 Eine Mischung von 2-[2-Hydroxy-4-(3-n-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (6,0 g; 12 mmol) und Acetylchlorid (4,3 ml; 62 mmol) in Toluol(70 ml) wird bei 60°C in Gegenwart von 3 Tropfen Pyridin als Katalysator gerührt. HCl entweicht und die Reaktion ist nach 46 Stunden beendet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und des Überschusses Acetylchlorid bei verringertem Druck wird eine gelbe klebrige Masse erhalten, welche in 20 ml Ethylacetat aufgenommen und mit 300 ml Ethylacetat von einer kurzen Silikagelsäule (230-400 mesh; 13 g) eluiert wird. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und der Trocknung unter Vakuum erhält man 6,8 g 2-[2-Hydroxy-4-(3-n-butoxy-2-acetoxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (Smp. 98-102°C).

Beispiel 7:

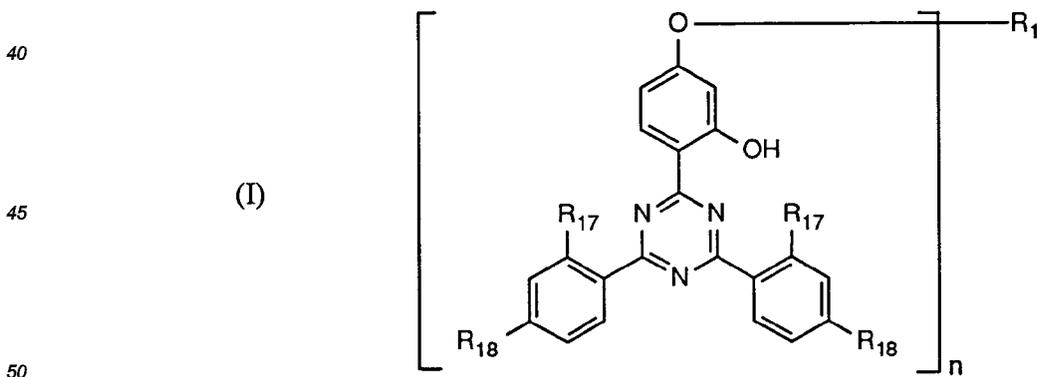
15 Herstellung von 2-[2-Hydroxy-4-(3-n-butoxy-2-acetoxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin

Geht man wie in Beispiel 6 vor, verwendet jedoch 2-[2-Hydroxy-4-(3-n-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin (6,3 g; 12 mmol), so erhält man 6,3 g 2-[2-Hydroxy-4-(3-n-butoxy-2-acetoxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin als ein gelbes Harz.

25 Elementaranalyse: $C_{34}H_{39}N_3O_5$ Berechnet: C 71,68%; H 6,90%; N 7,38%
Gefunden: C 71,4%; H 7,1%; N 6,9%

30 **Patentansprüche**

1. Photographisches Material, enthaltend auf einem Träger eine blauempfindliche, eine grünempfindliche und/oder eine rot empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls eine Protektionsschicht, wobei zwischen der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht, der Protektionsschicht, beziehungsweise oberhalb der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Schicht mit einem UV-Absorber angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber der Formel

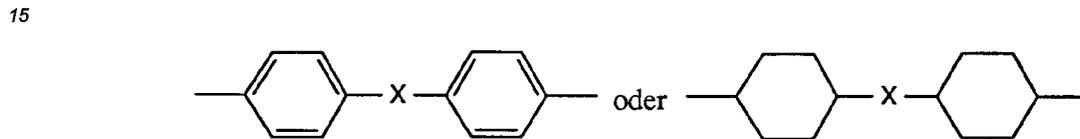


entspricht, worin
n 1 oder 2 ist,
R₁₇ und R₁₈ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4
55 Kohlenstoffatomen sind, und
wenn n 1 ist, R₁ Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen substituiert mit Hydroxyl, Alkenoxy mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, -CO₂H, -CO₂R₂ und/oder -O-COR₅ durch Sauerstoff unterbrochenes Alkyl oder Hydroxyalkyl oder Glycidylalkyl mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alke-

nyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Glycidyl, eine Gruppe der Formel



10 Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenylalkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in Alkylteil, wobei der Alkylteil mit Methyl, Hydroxyl oder Chlor substituiert sein kann, $-\text{COR}_7$, $-\text{SO}_2\text{R}_8$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}_9$ ist, wobei R_8 Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff unterbrochenes Alkyl oder Hydroxyalkyl mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, Glycidyl, Cycloalkyl mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyl, Alkylphenyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Furfuryl oder ein Rest der Formel $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}_9$ ist, R_5 Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist, R_6 Alkylen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenylen oder eine Gruppe der Formel



20 ist, R_7 Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist, R_8 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Naphthyl oder Alkylphenyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und R_9 Phenylalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder ein Rest der Formel $-\text{CH}_2\text{OR}_{11}$ ist, wobei X $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ist und R_{11} Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl oder Tolylyl ist; oder wenn n 1 ist, R_1 ein Rest der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OR}_x)\text{R}_y$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_x)\text{CH}_2\text{OR}_z$,

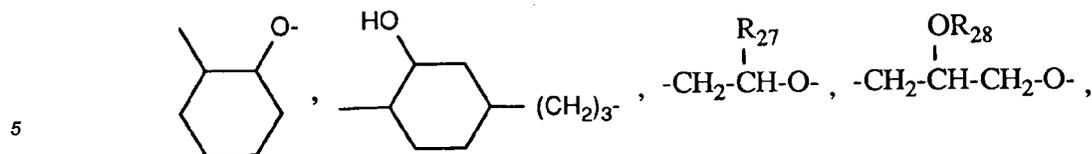


35 $-\text{CH}_2\text{COR}_y$ oder $-\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{OR}_z$ ist, wobei R_x H, $-\text{COR}_s$, $-\text{COOR}_w$ oder $-\text{SiR}_p\text{R}_q\text{R}_r$, R_y C_1 - C_{18} -Alkyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, R_z C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, $-\text{COR}_s$ oder durch Sauerstoff unterbrochenes C_1 - C_{24} -Alkyl oder C_2 - C_{24} -Hydroxyalkyl, R_s C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl oder Phenyl, R_w C_1 - C_4 -Alkyl und R_p , R_q und R_r unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl oder Phenyl bedeuten; oder wenn n 1 ist, R_1 eine Gruppe G-II ist, wobei II eine Gruppe der Formel

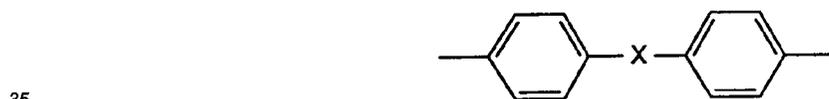


ist und G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist: $-(\text{CH}_2)_q-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{O}-\text{R}_{26}-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{CO}-\text{X}-(\text{CH}_2)_r-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{CO}-\text{X}-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-$,

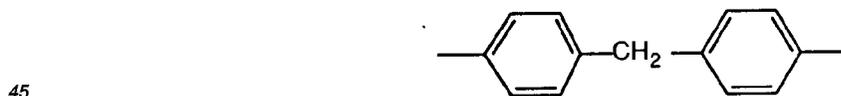
55



-CH₂-CH(OH)-CH₂-Y-(CH₂)_q-,
 worin q und r unabhängig voneinander 1-4 und p 0-50 sind,
 15 R₂₆ C₁-C₁₂-Alkylen, Cyclohexylen oder Phenylen bedeutet,
 R₂₇ C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, C₂-C₁₃-Alkoxyethyl, C₆-C₉-Cycloalkoxyethyl oder
 Phenoxyethyl bedeutet,
 R₂₈ eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,
 R₂₉ Wasserstoff oder Methyl ist,
 20 X -O- oder -NR₂₃- bedeutet, worin R₂₃ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder eine Gruppe -(CH₂)₃-G-II oder -
 (CH₂)₃-O-G-II bedeutet,
 Y -O- oder -NH- bedeutet,
 R₂₀, R₂₁ und R₂₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder C₁-C₁₈-Alkoxy bedeuten;
 oder
 25 wenn n 2 ist, R₁ Alkylen mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, Alkenylen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 Xylylen, durch Sauerstoff unterbrochenes Alkylen oder Hydroxyalkylen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen,
 Hydroxyalkylen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen Rest der Formel -CH₂CH(OH)CH₂O-R₁₃-O-
 CH₂CH(OH)CH₂-, -CO-R₁₄-CO-, -CONH-R₁₅-NHCO- oder -(CH₂)_mCO-O-R₁₆-O-CO(CH₂)_m- ist, wobei
 30 R₁₃ Alkylen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, durch Sauerstoff unterbrochenes Alkylen mit 4 bis 50 Koh-
 lenstoffatomen, Phenylen oder ein Rest der Formel



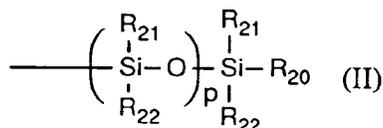
ist, worin X die angegebene Bedeutung hat,
 R₁₄ Alkylen, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes Alkylen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phe-
 40 nyl, Naphthylen oder Alkenylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist,
 R₁₅ Alkylen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenylen, Tolylen oder ein Rest der Formel



ist
 R₁₆ Alkylen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, durch Sauerstoff unterbrochenes Alkylen mit 4 bis 20 Koh-
 lenstoffatomen ist,
 50 m 1, 2 oder 3 ist, und
 R₁₇ und R₁₈ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind.

2. Photographisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass, wenn n 1 ist, R₁ ein Rest
 der Formel -CH₂-CH(OR_x)R_y-, -CH₂CH(OR_x)CH₂OR_z-,

55



5

-CH₂COR_y oder -CH₂COCH₂OR_z ist, wobei

R_x H, -COR_s, -COOR_w oder -SiR_pR_qR_r,

R_y C₁-C₁₈-Alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-Alkyl,

10 R_z C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, Phenyl-C₁-C₄-Alkyl -COR_s oder durch Sauerstoff unterbrochenes C₁-C₂₄-Alkyl oder C₂-C₂₄-Hydroxyalkyl,

R_s C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl oder Phenyl,

R_w C₁-C₄-Alkyl und

R_p, R_q und R_r unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl

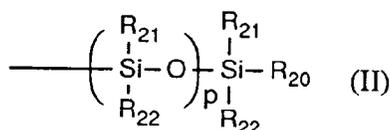
15

bedeuten; oder

wenn n 1 ist, R₁ eine Gruppe G-II ist,

wobei II eine Gruppe der Formel

20



25

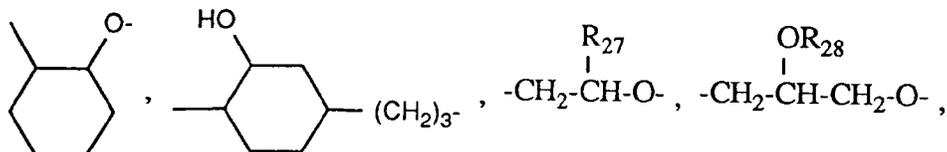
ist

und

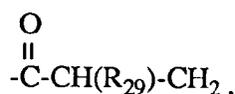
G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist:

-(CH₂)_q, -(CH₂)_q-O-, -(CH₂)_q-O-R₂₆-, -(CH₂)_q-CO-X-(CH₂)_r-, -(CH₂)_q-CO-X-(CH₂)_r-O-,

30



35



40

-CH₂-CH(OH)-CH₂-Y-(CH₂)_q-,

worin q und r unabhängig voneinander 1-4 und p 0-50 sind,

R₂₆ C₁-C₁₂-Alkylen, Cyclohexylen oder Phenylen bedeutet,

45

R₂₇ C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, C₂-C₁₃-Alkoxyethyl, C₆-C₉-Cycloalkoxyethyl oder Phenoxyethyl bedeutet,

R₂₈ eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,

R₂₉ Wasserstoff oder Methyl ist,

X -O- bedeutet,

50

Y -O- bedeutet,

R₂₀, R₂₁ und R₂₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder C₁-C₁₈-Alkoxy bedeuten; oder

55

wenn n 2 ist, R₁ Alkylen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenylen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, durch Sauerstoff unterbrochenes Alkylen mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder ein Rest der Formel -CH₂CH(OH)CH₂- ist.

3. Photographisches Material nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass n 1 ist und R₁ ein Rest der Formel -CH₂-CH(OR_x)R_y-, -CH₂CH(OR_x)CH₂OR_z-, -CH₂COR_y oder -CH₂COCH₂OR_z ist, wobei

R_x H, $-\text{COR}_s$, $-\text{COOR}_w$ oder $-\text{SiR}_p\text{R}_q\text{R}_r$,

R_y C_1 - C_8 -Alkyl,

R_z C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, Benzyl, $-\text{COR}_s$ oder durch Sauerstoff unterbrochenes C_1 - C_{24} -Alkyl oder C_2 - C_{24} -Hydroxyalkyl,

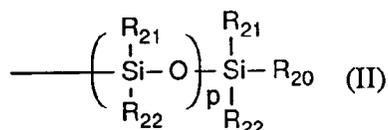
5 R_s C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl oder Phenyl,

R_w C_1 - C_4 -Alkyl und

R_p , R_q und R_r unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten; oder

R_1 eine Gruppe G-II ist,

10 wobei II eine Gruppe der Formel



15

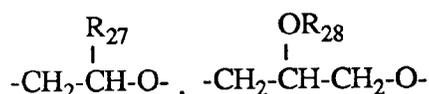
ist

und

20 G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist:

$-(\text{CH}_2)_q-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{CO}-\text{X}-(\text{CH}_2)_r-$,

25



oder

$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Y}-(\text{CH}_2)_q-$,

30 worin q und r unabhängig voneinander 1, 2 oder 3 und p 0-50 sind,

R_{27} Methyl, Phenyl, C_3 - C_9 -Alkoxyethyl oder Phenoxyethyl bedeutet,

R_{28} eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,

X und Y -O- bedeuten,

R_{20} , R_{21} und R_{22} unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, Phenyl oder C_1 - C_8 -Alkoxy bedeuten.

35

4. Photographisches Material nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass n 1 ist und

R_1 ein Rest der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OR}_x)\text{R}_y$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_x)\text{CH}_2\text{OR}_z$ ist, wobei

R_x H, $-\text{COR}_s$, $-\text{COOCH}_3$ oder $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}_r$,

R_y C_1 - C_8 -Alkyl,

40 R_z C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, $-\text{COR}_s$ oder durch Sauerstoff unterbrochenes C_1 - C_{24} -Alkyl oder C_2 - C_{24} -Hydroxyalkyl,

R_s C_1 - C_4 -Alkyl oder C_2 - C_4 -Alkenyl und

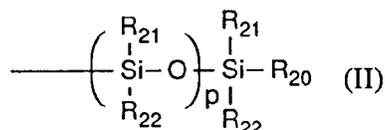
R_r C_1 - C_6 -Alkyl

bedeuten; oder

45

R_1 eine Gruppe G-II ist,

wobei II eine Gruppe der Formel



50

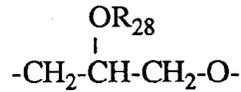
ist

und

p 0 ist,

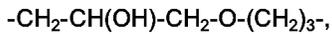
G eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist: $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-$,

55



5

oder



R_{28} - $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}_{22}$ bedeutet,

R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander Methyl oder Ethyl und

10

R_{22} C_1 - C_8 -Alkyl bedeuten.

5. Photographisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zwischen den Silberhalogenidemulsionsschichten Gelatinezwischen-schichten enthält.

15

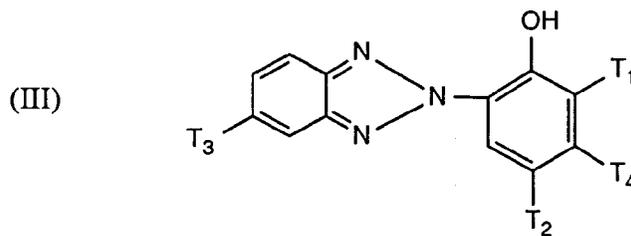
6. Photographisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es eine weitere Schicht mit einem UV-Absorber der Formel (I) enthält, welche zwischen der grün- und rot empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht angeordnet ist.

20

7. Photographisches Material nach Anspruch 1 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber der Formel (I) zusätzlich in der rot empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht enthalten ist.

8. Photographisches Material nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass es in der weiteren Schicht und/oder in der rot empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht anstelle des UV-Absorbers der Formel (I) einen UV-Absorber vom Benzotriazoltyp enthält, insbesondere der Formel

25



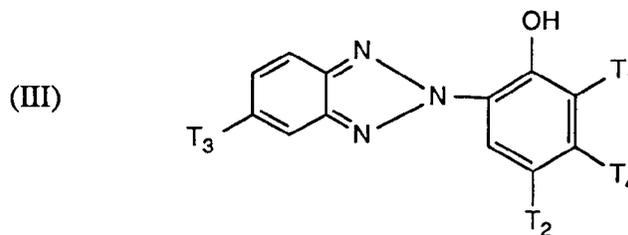
30

worin T_1 , T_2 und T_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkyl substituiert mit einer Carbonsäureestergruppe, Alkoxy, Aryloxy, Hydroxyl oder Acyloxy sind und T_4 Wasserstoff, Alkoxy, Aryloxy oder Acyloxy ist.

35

9. Photographisches Material, enthaltend auf einem Träger eine blauempfindliche, eine grünempfindliche und/oder eine rot empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie eine Protektionsschicht, wobei zwischen der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht und der Protektionsschicht eine Schicht mit einem UV-Absorber angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass (a) der UV-Absorber der Formel

40



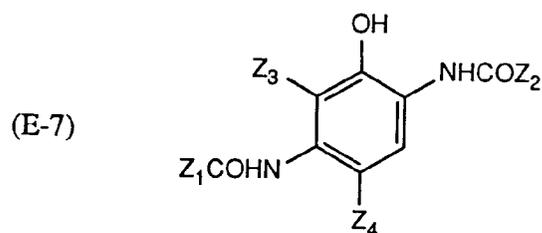
45

entspricht, worin T_1 , T_2 und T_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkyl substituiert mit einer Carbonsäureestergruppe, Alkoxy, Aryloxy, Hydroxyl oder Acyloxy sind und T_4 Wasserstoff, Alkoxy, Aryloxy oder Acyloxy ist, und (b) das Material mindestens eine weitere Schicht aufweist, welche einen UV-Absorber der Formel (I) enthält.

55

10. Photographisches Material nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die weitere Schicht zwischen der grün- und rot empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht angeordnet ist.

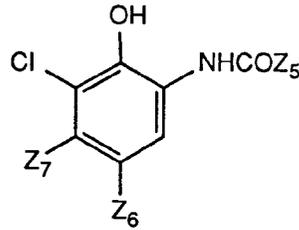
11. Photographisches Material nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber der Formel (I) zusätzlich in der rotempfindlichen Schicht enthalten ist.
- 5 12. Photographisches Material nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es in der weiteren Schicht oder in der rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht anstelle des UV-Absorbers der Formel (I) einen UV-Absorber der Formel (III) enthält.
13. Photographisches Material nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es zwischen den Silberhalogenidemulsionsschichten Gelatinezwischen-schichten enthält.
- 10 14. Photographisches Material, enthaltend auf einem Träger mindestens 2 Silberhalogenidemulsionsschichten mit einer zwischen diesen Schichten liegenden Schicht mit einem UV-Absorber, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber der Formel (I) entspricht.
- 15 15. Photographisches Material nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den 2 Silberhalogenidemulsionsschichten um eine grünempfindliche und eine rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht handelt.
16. Photographisches Material nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich die rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen UV-Absorber der Formel (I) oder (III) enthält.
- 20 17. Photographisches Material, enthaltend auf einem Träger eine rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls eine blauempfindliche und/oder grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen UV-Absorber der Formel (I) enthält.
- 25 18. Photographisches Material nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass es zwischen der rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und dem Träger eine Schicht mit einem UV-Absorber der Formel (III) enthält.
- 30 19. Photographisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass in den Schichten, die einen UV-Absorber enthalten können, eine Mischung aus den UV-Absorbern der Formeln (I) und (III) vorliegt.
- 35 20. Photographisches Material nach Anspruch 8, 9, 16 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber der Formel (III) bei Zimmertemperatur flüssig ist.
- 40 21. Photographisches Material nach Anspruch 1, 9, 14 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Silberhalogenid in der blauempfindlichen, grünempfindlichen und/oder rotempfindlichen Schicht Silberchloridbromid, welches mindestens zu 90 mol % aus Silberchlorid besteht, ist.
- 45 22. Photographisches Material nach Anspruch 1, 9, 14 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenidemulsionsschichten in der Reihenfolge blauempfindliche, grünempfindliche und rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht vorliegen.
23. Photographisches Material nach Anspruch 1, 9, 14 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen Cyankuppler der Formel



und/oder oder Formel

5

(E-8)



10

enthält, worin

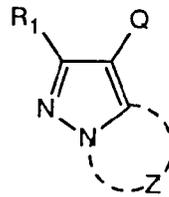
Z₁ Alkyl, Aryl, Z₂ Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe, oder eine Ballastgruppe, Z₃ Wasserstoff oder Halogen ist, Z₁ und Z₃ zusammen einen Ring bilden können, und Z₄ Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe ist, und Z₅ eine Ballastgruppe, Z₆ Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe und Z₇ Alkyl ist.

15

24. Photographisches Material nach Anspruch 1, 9, 14 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen Magentakuppler der Formel

20

(M-7)



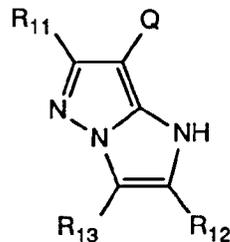
25

enthält, worin R₁ Wasserstoff oder ein Substituent ist, Z die zur Vervollständigung eines 5-gliedrigen Ringes mit 2 oder 3 Stickstoffatomen notwendigen nichtmetallischen Atome darstellt, wobei dieser Ring substituiert sein kann, und Q Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe ist.

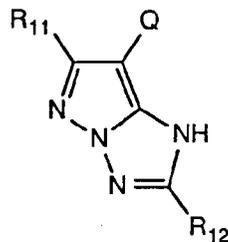
30

25. Photographisches Material nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Magentakuppler der Formel

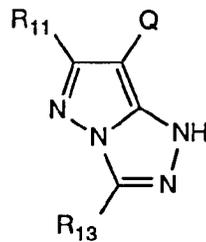
35



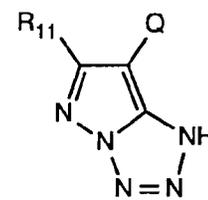
(M-8)



(M-9)



(M-10)



(M-11)

40

45

entspricht, worin R₁₁, R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, eine Gruppe der Formel -CR^o₃, worin die Reste R^o unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl sind, Aryl, Heterocyclyl, Cyano, Hydroxy, Nitro, Carboxyl, Amino, Alkoxy, Aryloxy, Acylamino, Alkylamino, Anilino, Ureido, Sulfamoylamino, Alkylthio, Arylthio, Alkoxy-carbonylamino, Sulfonamido, Carbamoyl, Sulfamoyl, Sulfonyl, Alkoxy-carbonyl, heterocyclische Ring-oxy, Azo, Acyloxy, Carbamoyloxy, Silyloxy, Aryloxy-carbonylamino, Imido, Heterocyclyl-thio, Sulfinyl, Phosphonyl, Aryloxy-carbonyl, Acyl oder Azolyl sind.

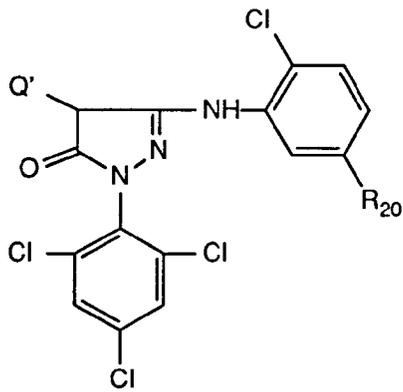
50

26. Photographisches Material nach Anspruch 1, 9, 14 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen Magentakuppler der Formel

55

5

10



15

enthält, worin R₂₀ Wasserstoff, Alkyl, Acylamino, Carbamoyl, Sulfamoyl, Sulfonamido, Alkoxy-carbonyl, Acyloxy oder eine Urethangruppe und Q' eine Abgangsgruppe ist.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 81 0396

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DE-A-2 113 833 (CIBA GEIGY AG) 14. Oktober 1971 * Siehe Tabelle I, Seite 31, dritter Absatz und Beispiele *	1-26	G03C1/815

Y	CH-A-480 091 (CIBA AG) 15. Dezember 1969 * Spalte 5, Zeile 53 bis Spalte 6, Zeile 15 und Beispiele *	1-26	

Y	CH-A-484 695 (CIBA AG) 13. März 1970 * Spalte 7, Zeilen 30-60 und Beispiele *	1-26	

Y	EP-A-0 057 160 (CIBA GEIGY AG) 4. August 1982 * gesamtes Dokument * & US-A-4 853 471 (D,A)	1-26	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			G03C C07D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 14 OKTOBER 1992	Prüfer GUILLEMOIS F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			

EPO FORM 150 03.82 (P0403)