

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 607 801 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94100102.6**

51 Int. Cl.⁵: **G03C 7/30, G03C 1/12**

22 Anmeldetag: **05.01.94**

30 Priorität: **18.01.93 DE 4301106**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.07.94 Patentblatt 94/30

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
Kaiser-Wilhelm-Allee
D-51373 Leverkusen(DE)

72 Erfinder: **Schmuck, Arno, Dr.**
Marktstrasse 7
D-42799 Leichlingen(DE)
Erfinder: **Draber, Edgar, Dr.**
Strasserhof 18
D-51519 Odenthal(DE)
Erfinder: **Missfeldt, Michael, Dr.**
Kurt-Schumacher-Strasse 8
D-51427 Bergisch Gladbach(DE)

54 **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

57 Ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit wenigstens einer einen Rotsensibilisator enthaltenden blaugrünkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens einer einen Grünsensibilisator enthaltenden, purpurkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer einen Blausensibilisator enthaltenden, gelbkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschicht auf einem Träger, bei dem die wenigstens eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen weiteren Spektralsensibilisator (Lückensensibilisator) enthält, dessen Sensibilisierungsmaximum zwischen den Sensibilisierungsmaxima der rot- und grünempfindlichen und/oder die wenigstens eine rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen weiteren Spektralsensibilisator enthält, dessen Sensibilisierungsmaximum zwischen den Sensibilisierungsmaxima der grün- und blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht liegt, zeichnet sich durch einen erweiterten Gradationsumfang im Bereich der Maximaldichten und eine deutlich verbesserte Durchzeichnung im Bereich hoher Dichten aus.

EP 0 607 801 A1

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit erweitertem Gradationsumfang im Bereich der Maximaldichten und damit einer deutlich verbesserten Durchzeichnung bei hohen Dichten bei gleichzeitig hervorragender Farbtrennung.

Mangelnde Differenzierung in den Rottönen ist eine Schwäche der meisten auf dem Markt befindlichen Farbnegativpapiere. Diese Schwäche tritt besonders dann in Erscheinung, wenn Filme mit sehr hohen Inter-Image-Effekten und sehr großer Farbsättigung benutzt und anschließend auf konventionelles Farbnegativpapier kopiert werden.

Eine gewisse Verbesserung dieses Mangels wird nach EP 304 297, US 4 806 460 und US 5 084 374 dadurch erreicht, daß bei einem farbfotografischen Material mit einer ersten und einer zweiten Silberhalogenidemulsionsschicht, die für einen ersten und einen zweiten Bereich des sichtbaren Spektrums sensibilisiert sind und jeweils farbbildende Kuppler enthalten, die zweite Emulsionsschicht in einem begrenzten Ausmaß auch für den ersten Bereich des sichtbaren Spektrums sensibilisiert ist. Enthält z.B. die rotempfindliche Schicht zusätzlich einen Grünsensibilisator, so werden im Purpurbereich statt bisher 11 nun 15 sichtbare Stufen entwickelt. Farbfotografische Materialien sind üblicherweise für blaues Licht, grünes Licht und rotes Licht sensibilisiert. Dies gilt insbesondere für Printmaterialien. Aus Gründen der Printkompatibilität (Colorpapiere unterschiedlichster Provenienz müssen mit Negativen von Filmen unterschiedlicher Provenienz korrekte Farben wiedergeben) sind Printmaterialien im blauempfindlichen Bereich bei etwa 480 nm, im grünempfindlichen Bereich bei etwa 550 nm und im rotempfindlichen Bereich bei etwa 700 nm sensibilisiert.

Im gegebenen Beispiel wird somit die rotempfindliche Schicht in geringem Ausmaß auch für den Wellenlängenbereich um 550 nm bei zusätzlicher Grünempfindlichkeit bzw. auch für den Wellenlängenbereich von 480 nm bei zusätzlicher Blauempfindlichkeit empfindlich gemacht.

Durch diese Maßnahme wird, wie beschrieben, zum Beispiel im Purpurbereich eine Nebendichte einer anderen Farbe, z.B. Blaugrün erzeugt, allerdings nur in Bereichen hoher Dichte. In Bereichen hoher Rotdichte nimmt das Auge diese Fehlfarben nicht als Farbverfälschung, sondern als Vertiefung der Hauptfarbe wahr. Allerdings kann die Maßnahme nur für Rottöne ausgenutzt werden, ohne daß tatsächlich eine Farbverfälschung sichtbar wird. Die Zahl der zusätzlich gewonnenen Gradationsstufen ist aber noch nicht ausreichend. Außerdem ist nachteilig, daß reine Purpur- und Gelbtöne, je nach Art der zusätzlichen Sensibilisierung, verfälscht werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines farbfotografischen Materials, das einen erweiterten Gradationsumfang für die Farbauszüge im Bereich der Maximaldichten und damit eine deutlich verbesserte Durchzeichnung bei hohen Dichten aufweist, das sich darüber hinaus durch große Farbreinheit, insbesondere bei Purpur oder Gelb auszeichnet.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß bei einem farbfotografischen Material mit wenigstens einer einen Rotsensibilisator enthaltenden, blaugrünkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens einer einen Grünsensibilisator enthaltenden, purporkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer einen Blausensibilisator enthaltenden, gelbkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschicht die wenigstens eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen weiteren Spektralsensibilisator enthält, dessen Sensibilisierungsmaximum zwischen den Sensibilisierungsmaxima der rot- und grünempfindlichen und/oder die wenigstens eine rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen weiteren Spektralsensibilisator enthält, dessen Sensibilisierungsmaximum zwischen den Sensibilisierungsmaxima der grün- und blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht liegt. Vorzugsweise ist das Sensibilisierungsmaximum dieses als "Lückensensibilisator" (LS) bezeichneten Farbstoffs um wenigstens 15 nm von den Sensibilisierungsmaxima der Grün- oder Blausensibilisatoren und wenigstens 30 nm vom Sensibilisierungsmaximum des Rotsensibilisators entfernt.

Das Sensibilisierungsmaximum wird am fertigen Material bestimmt. Das Material, das den Lückensensibilisator enthält, wird dazu mit einem ansonsten identischen Material verglichen, das den Lückensensibilisator nicht enthält. Das zusätzlich auftretende Absorptionsmaximum ist das Sensibilisierungsmaximum des Lückensensibilisators.

Der zusätzliche Sensibilisator kann in beliebiger Menge eingesetzt werden, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 3 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$.

So kann beispielsweise eine blauempfindliche Schicht (λ_{max} bei 480 nm) zusätzlich für den Bereich 580 bis 650 nm und eine rotempfindliche Schicht (λ_{max} bei 700 nm) zusätzlich für den Bereich 495 bis 530 nm sensibilisiert sein. Vorzugsweise wird die rotempfindliche Schicht zusätzlich für den Bereich 495 bis 530 nm, insbesondere 495 bis 515 nm sensibilisiert.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Material um ein Material, das in der angegebenen Reihenfolge auf einem Träger wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Zwischenschicht, wenigstens eine grünempfindliche,

wenigstens einen Purpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Zwischenschicht, wenigstens eine rotempfindliche, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens eine Schutzschicht enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht in der erfindungsgemäßen Weise zusätzlich für den Bereich von 495 bis 515 nm

5 sensibilisiert ist.

Die Zugabe des Lückensensibilisators zur Emulsion erfolgt bevorzugt nach der chemischen Reifung.

Als Silberhalogenide der farbkupplerhaltigen Silberhalogenidemulsionsschichten kommen AgBr, AgBrCl, AgBrCl₂ und AgCl in Betracht.

Vorzugsweise enthalten die Silberhalogenide aller lichtempfindlichen Schichten wenigstens 80 Mol-% Chlorid, insbesondere 95 bis 100 Mol-% Chlorid, 0 bis 5 Mol-% Bromid und 0 bis 1 Mol-% Iodid. Die Silberhalogenidemulsionen können direkt positiv arbeitende oder vorzugsweise negativ arbeitende Emulsionen sein.

Bei dem Silberhalogenid kann es sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Es können aber auch verzwillingte, z.B. plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevorzugt wenigstens 5:1, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Die Schichten können aber auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke größer als 5:1 ist, z.B. 12:1 bis 30:1.

Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kornbereich (core/ shell), wobei die Halogenidzusammensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, wie z.B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unterschiedlich sind. Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2 µm und 2,0 µm, die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Die Emulsionen können außer dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenzotriazol oder Silberbehe-

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

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

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

Die Fällung der Silberhalogenidkörner kann in Gegenwart von "growth modifiern" erfolgen, das sind Substanzen die das Wachstum derart beeinflussen, daß besondere Kornformen und Kornoberflächen (z.B. 111-Oberflächen bei AgCl) entstehen.

Während der Fällung und/oder der physikalischen Reifung der Silberhalogenidkörner können auch Salze oder Komplexe von Elementen der Gruppe 8, 1b, 2b, 3a, 4a und 5a des Periodensystems der Elemente zur Dotierung der Silberhalogenide eingesetzt werden.

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

Als Bindemittel wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere synthetische, halbsynthetische oder auch natürlich vorkommende Polymere ersetzt werden. Synthetische Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise Polyvinyl-alkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyacrylamide, Polyacrylsäure und deren Derivate, insbesondere deren Mischpolymerisate. Natürlich vorkommende Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise andere Proteine wie Albumin oder Casein, Cellulose, Chitine, Chitosane, Zucker, Stärke oder Alginat. Halbsynthetische Gelatineersatzstoffe sind in der Regel modifizierte Naturprodukte. Cellulosederivate wie Hydroxyalkylcellulose, Carboxymethylcellulose und Phthalylcellulose sowie Gelatinederivate, die durch Umsetzung mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln oder durch Aufpfropfung von polymerisierbaren Monomeren erhalten worden sind, sind Beispiele hierfür.

Die Bindemittel sollen über eine ausreichende Menge an funktionellen Gruppen verfügen, so daß durch Umsetzung mit geeigneten Härtungsmitteln genügend widerstandsfähige Schichten erzeugt werden können. Solche funktionellen Gruppen sind insbesondere Aminogruppen, aber auch Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und aktive Methylengruppen.

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

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

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

Besonders geeignet sind Azainden, vorzugsweise Tetra- und Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. von Birr, Z. Wiss. Phot. 47 (1952), S. 2-58 beschrieben worden. Weiterhin können als Antischleiermittel Salze von Metallen, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyclen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, (subst.) Benztriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyclen, z.B. Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercaptopyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, enthalten können. Weitere geeignete Verbindungen sind in Research Disclosure Nr. 17643 (1978), Abschnitt VI, veröffentlicht.

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

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

Die Silberhalogenidemulsionen werden üblicherweise chemisch gereift, beispielsweise durch Einwirkung von Goldverbindungen oder Verbindungen des zweiwertigen Schwefels.

Die fotografischen Emulsionsschichten oder andere hydrophile Kolloidschichten des erfindungsgemäß hergestellten lichtempfindlichen Materials können oberflächenaktive Mittel für verschiedene Zwecke enthalten, wie Überzugshilfen zur Verhinderung der elektrischen Aufladung, zur Verbesserung der Gleiteigenschaften, zum Emulgieren der Dispersion, zur Verhinderung der Adhäsion und zur Verbesserung der fotografischen Charakteristika (z.B. Entwicklungsbeschleunigung, hoher Kontrast, Sensibilisierung usw.).

Geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, insbesondere der folgenden Klassen:

1. Rotsensibilisatoren

Dicarbocyanine mit Naphthothiazol oder Benzthiazol als basischen Endgruppen, die in 5- und/oder 6-Stellung durch Halogen, Methyl, Methoxy substituiert sein können sowie 9.11-alkylen-verbrückte, insbesondere 9.11-Neopentylthiadibocarbocyanine mit Alkyl- oder Sulfoalkylsubstituenten am Stickstoff.

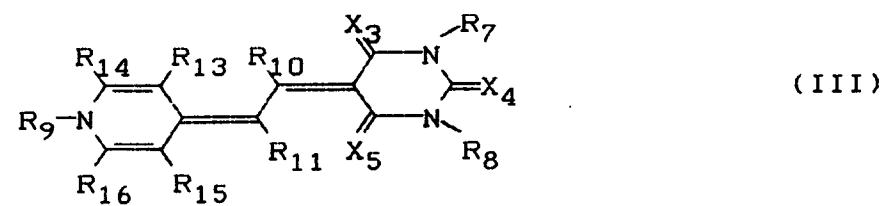
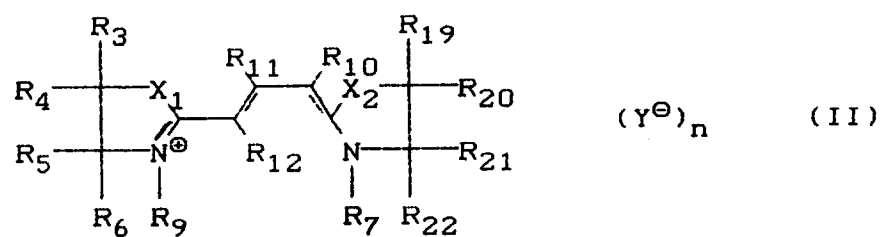
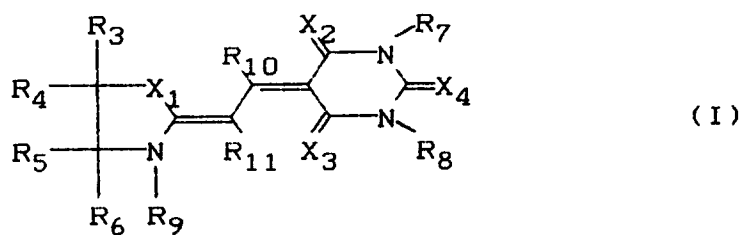
2. Grünsensibilisatoren

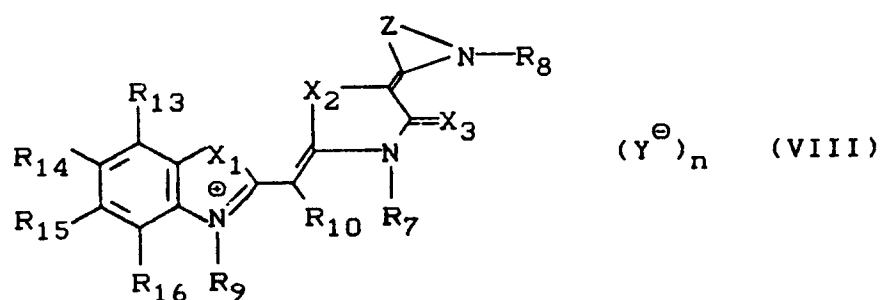
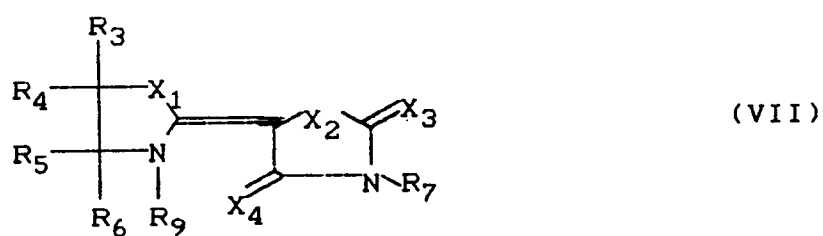
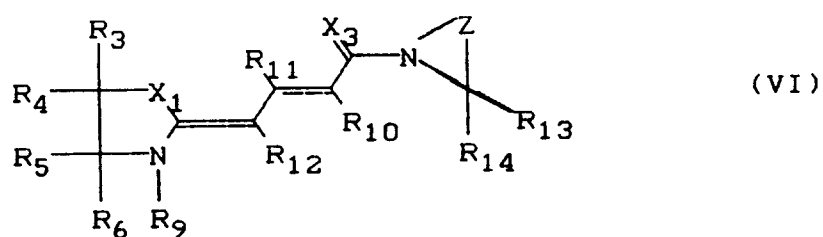
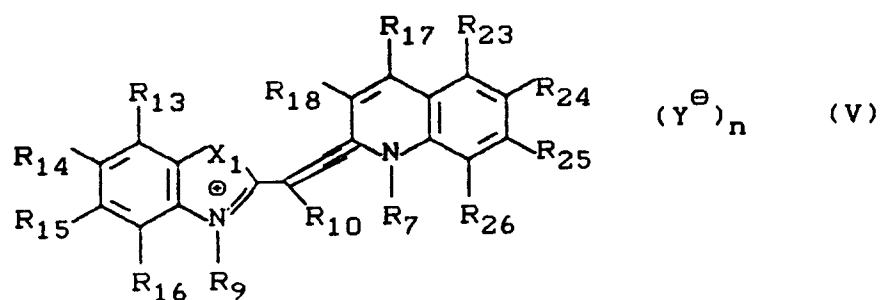
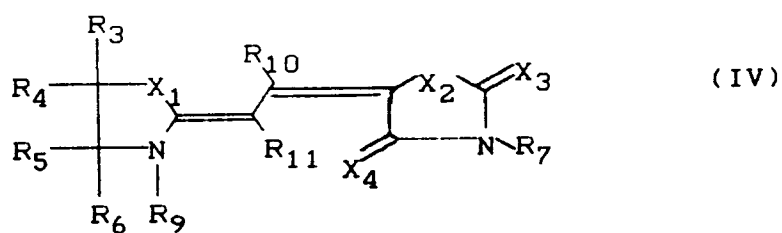
9-Ethylloxacarbocyanine, die in 5-Stellung durch Chlor oder Phenyl substituiert sind und am Stickstoff der Benzoxazolgruppen Alkyl- oder Sulfoalkylreste, vorzugsweise Sulfoalkylsubstituenten tragen.

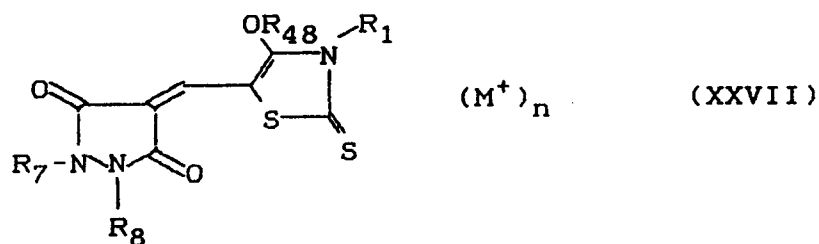
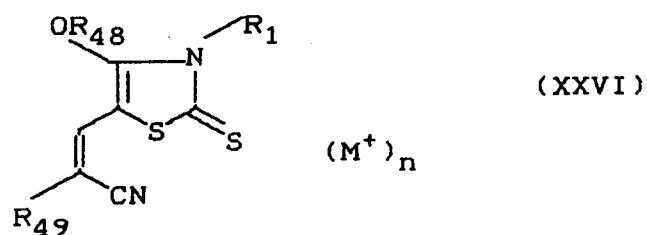
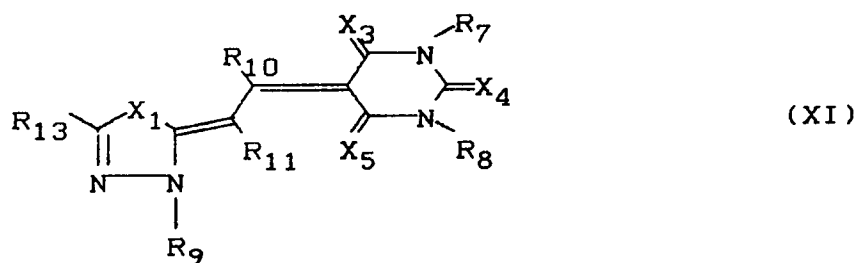
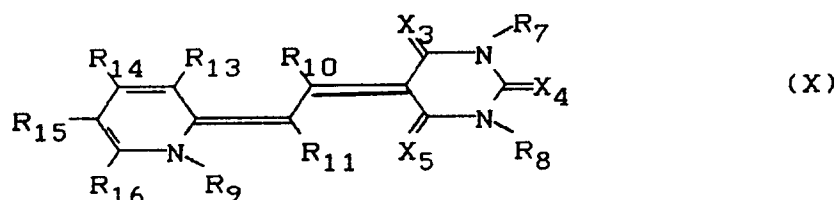
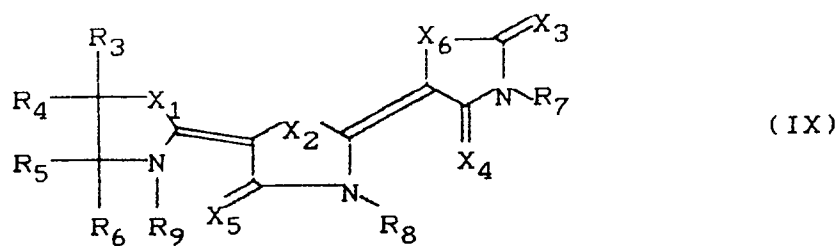
3. Blausensibilisatoren

Methincyanine mit Benzoxazol, Benzthiazol, Benzselenazol, Naphthoxazol, Naphthothiazol als basischen Endgruppen, die in 5- und/oder 6-Stellung durch Halogen, Methyl, Methoxy substituiert sein können und mindestens eine, vorzugsweise zwei, Sulfoalkylsubstituenten am Stickstoff tragen. Ferner Apomerocyanine mit einer Rhodaningruppe.

Sensibilisatoren für den Bereich von 495 bis 530 nm können Vertreter der folgenden, durch die Formeln I bis XI, XXVI und XXVII repräsentierten Stoffklassen sein:







worin

X₁ - X₆R₁R₂R₃, R₄, R₅, R₆, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂O, NR₁, S, Se, Te, P(R₁), P(R₁)₃, CH₂, CHR₂, C(R₂)₂
Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Sulfoalkyl, Carboxyalkyl, Aryl, insbesondere Phenyl

Aryl, insbesondere Phenyl, Alkyl, insbesondere mit 1 bis 5 C-Atomen, CN

Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Aryloxy, Cyan, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Alkoxycarbonyl, Aryloxycarbonyl, Acylaminosulfonyl, Aminosulfonyl, Alkylaminosulfonyl, Dialkylaminosulfonyl, Arylaminosulfonyl, Diarylaminosulfonyl, Aryl, Arylmercapto, Alkylmercapto oder Alkyl oder

		R ₃ und R ₆ bzw. R ₁₉ und R ₂₂ zusammen eine π -Bindung
		R ₄ und R ₅ bzw. R ₂₀ und R ₂₁ zusammen einen 3 bis 12-gliedrigen Ring, der Heteroatome und Mehrfachbindungen enthalten kann,
5	R ₇ , R ₈ , R ₉	Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Sulfoalkyl, Carboxyalkyl oder Aryl
	R ₁₀ , R ₁₁ , R ₁₂	Wasserstoff, Halogen, Cyan, Aryl, Aryloxy, Arylmercapto, Alkyl, Alkoxy oder Alkylmercapto
10	R ₁₃ , R ₁₄ , R ₁₅ , R ₁₆ , R ₁₇ , R ₁₈ , R ₂₃ , R ₂₄ , R ₂₅ , R ₂₆	Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Cyan, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Alkoxy-carbonyl, Aryloxy-carbonyl, Acylaminosulfonyl, Aminosulfonyl, Alkylaminosulfonyl, Arylamino-sulfonyl, Diarylamino-sulfonyl, Aryl, Aryloxy, Arylmercapto, Alkyl oder Alkylmercapto,
15	R ₄₈	Wasserstoff, Alkyl, Sulfoalkyl, Carboxyalkyl, Acyl oder eine negative Ladung,
	R ₄₉	-CN, -CON(R ₁) ₂ oder -SO ₂ R ₁ ,
	Z	die restlichen Glieder eines 3 bis 12-gliedrigen Ringes, der Heteroatome und Doppelbindungen enthalten kann,
20	M [®]	ein Kation,
	Y [®]	ein Anion und
	n	0 oder 1

bedeuten.

25 Aryl- und Alkylreste können weitersubstituiert sein. Acyl ist insbesondere Alkylcarbonyl bzw. Arylcarbonyl.

Als Substituenten der Sulfoalkylreste kommen z.B. Hydroxy und Halogen, insbesondere Chlor in Betracht.

Geeignete Beispiele der Formeln I bis XI und ihre Sensibilisierungsmaxima in nm sind:

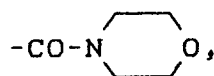
30	LS-I-1:	X ₁ , X ₂ , X ₃ = O, X ₄ = S, R ₃ und R ₆ zusammen eine π -Bindung, R ₄ und R ₅ zusammen -CH=CH-CH=CH-, R ₇ , R ₈ C ₂ H ₅ , R ₉ , R ₁₀ CH ₃ , R ₁₁ H; 498;
	LS-I-2:	X ₁ , X ₂ , X ₃ = O, X ₄ = S, R ₃ und R ₆ zusammen eine π -Bindung, R ₄ und R ₅ zusammen die restlichen Glieder eines 5-Phenylbenzoxazols, R ₇ CH ₃ , R ₈ C ₂ H ₅ , R ₉ (CH ₂) ₃ -SO ₃ H, R ₁₀ , R ₁₁ H; 498;
35	LS-I-3:	X ₁ , X ₂ , X ₃ = O, X ₄ = S, R ₃ und R ₆ zusammen eine π -Bindung, R ₄ und R ₅ zusammen die restlichen Glieder eines 5-Hydroxybenzoxazols, R ₈ CH ₃ , R ₇ , R ₉ C ₂ H ₅ , R ₁₀ , R ₁₁ H; 495 nm;
	LS-I-4:	X ₁ , X ₂ , X ₃ = O, X ₄ = S, R ₃ und R ₆ zusammen eine π -Bindung, R ₄ und R ₅ zusammen die restlichen Glieder eines 5-Chlorbenzoxazols, R ₇ , R ₈ CH ₃ , R ₉ C ₂ H ₅ , R ₁₀ , R ₁₁ H; 495;
40	LS-I-5:	X ₁ , X ₂ , X ₃ = O, X ₄ = S, R ₃ und R ₆ zusammen eine π -Bindung, R ₄ , R ₅ 2-Furyl, R ₇ H, R ₈ , R ₉ , CH ₃ , R ₁₀ , R ₁₁ H; 500;
	LS-I-6:	X ₁ , X ₂ , X ₃ = O, X ₄ = S, R ₃ und R ₆ zusammen eine π -Bindung, R ₄ , R ₅ 2-Furyl, R ₈ H, R ₇ CH ₃ , R ₉ (CH ₂) ₃ -SO ₃ H, R ₁₀ , R ₁₁ H; 505;
45	LS-I-7:	X ₁ , X ₂ , X ₃ = O, X ₄ = S, R ₃ und R ₆ zusammen eine π -Bindung, R ₄ , R ₅ 2-Furyl, R ₇ , R ₉ CH ₃ , R ₈ C ₂ H ₅ , R ₁₀ , R ₁₁ H; 500;
	LS-I-8:	X ₁ , X ₂ , X ₃ = O, X ₄ = S, R ₃ und R ₆ zusammen eine π -Bindung, R ₄ , R ₅ 2-Furyl, R ₇ , R ₈ CH ₃ , R ₉ (CH ₂) ₃ -SO ₃ H, R ₁₀ , R ₁₁ H; 492;
	LS-I-9:	X ₁ , X ₂ , X ₃ = O, X ₄ = S, R ₃ und R ₆ zusammen eine π -Bindung, R ₄ , R ₅ Phenyl, R ₇ CH ₃ , R ₈ C ₂ H ₅ , R ₉ 2-Chlor-3-sulfo-propyl, R ₁₀ , R ₁₁ H; 493;
50	LS-I-10:	X ₁ , X ₂ , X ₃ = O, X ₄ = S, R ₃ und R ₆ zusammen eine π -Bindung, R ₄ , R ₅ Phenyl, R ₇ CH ₃ , R ₈ C ₂ H ₅ , R ₉ (CH ₂) ₃ -SO ₃ H, R ₁₀ , R ₁₁ H; 495;
	LS-I-11:	X ₁ , X ₂ , X ₃ = O, X ₄ = S, R ₃ und R ₆ zusammen eine π -Bindung, R ₄ , R ₅ Phenyl, R ₇ , R ₈ CH ₃ , R ₉ C ₂ H ₅ , R ₁₀ , R ₁₁ H; 499;
55	LS-I-12:	X ₁ , X ₂ , X ₃ = O, X ₄ = S, R ₃ und R ₆ zusammen eine π -Bindung, R ₄ , R ₅ Phenyl, R ₇ , R ₈ CH ₃ , R ₉ CH ₂ -COOH, R ₁₀ , R ₁₁ H; 497;
	LS-I-13:	X ₁ , X ₂ , X ₃ = O, X ₄ = S, R ₃ und R ₆ zusammen eine π -Bindung, R ₄ und R ₅ zusammen die restlichen Glieder eines 5-Chlorbenzoxazols, R ₇ , R ₈ CH ₃ , R ₉ (CH ₂) ₃ SO ₃ H, R ₁₀ , R ₁₁

- H; 495;
- LS-II-14: $X_1, X_2 = S$, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 und R_5 zusammen $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, $R_7, R_9 \text{ C}_2\text{H}_5$, $R_{10}, R_{11}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22} \text{ H}$, $R_{12} \text{ CN}$, $Y^\ominus \text{ ClO}_4^\ominus$, $n = 1$; 500;
- 5 LS-II-15: $X_1, X_2 = S$, $R_3, R_4, R_5, R_6, R_{10}, R_{11}, R_{12} \text{ H}$, R_{19} und R_{22} zusammen eine π -Bindung, $R_{20} \text{ N-Morpholinocarbonyl}$, $R_7, R_9, R_{21} \text{ CH}_3$, $Y^\ominus \text{ I}^\ominus$, $n = 1$; 532;
- LS-II-16: $X_1 = O$, $X_2 = S$, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 und R_5 zusammen $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$, $R_7 \text{ CH}_3$, $R_9 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^\ominus$, $R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22} \text{ H}$, $n = 0$; 497;
- 10 LS-II-17: $X_1, X_2 = S$, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, $R_4 \text{ 2-Hydroxyisopropyl}$, $R_5, R_7, R_9 \text{ CH}_3$, $R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22} \text{ H}$, $Y^\ominus \text{ I}^\ominus$, $n = 1$; 505;
- LS-II-18: $X_1, X_2 = S$, R_{19} und R_{22} zusammen eine π -Bindung, $R_{20} \text{ OC}_2\text{H}_5$, $R_5, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_3, R_4, R_6, R_{21} \text{ H}$, $R_7, R_9 \text{ CH}_3$, $Y^\ominus \text{ I}^\ominus$, $n = 1$; 520;
- LS-II-19: $X_1, X_2 = S$, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, $R_4 \text{ Phenyl}$, $R_5, R_7, R_9 \text{ CH}_3$, $R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22} \text{ H}$, $Y^\ominus \text{ I}^\ominus$, $n = 1$; 532;
- 15 LS-II-20: $X_1 = O$, $X_2 = S$, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 und R_5 zusammen die restlichen Glieder eines 5-Methylbenzoxazols, $R_7 \text{ CH}_3$, $R_9 \text{ CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_2-\text{SO}_3^\ominus$, $R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22} \text{ H}$, $n = 0$; 492;
- LS-II-21: $X_1, X_2 = S$, R_{19} und R_{22} zusammen eine π -Bindung, $R_3, R_4, R_5, R_6, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{20}, R_{21} \text{ H}$, $R_7, R_9 \text{ CH}_3$, $Y^\ominus \text{ I}^\ominus$, $n = 1$; 517;
- 20 LS-II-22: $X_1 = O$, $X_2 = S$, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 und R_5 zusammen die restlichen Glieder eines 5-Phenylbenzoxazols, $R_7, R_9 \text{ CH}_3$, $R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22} \text{ H}$; $Y^\ominus \text{ CH}_3\text{OSO}_3^\ominus$, $n = 1$; 492;
- LS-II-23: $X_1, X_2 = S$, R_{19} und R_{22} zusammen eine π -Bindung, $R_3, R_4, R_5, R_6, R_{10}, R_{11}, R_{12} = \text{M}$, $R_7, R_9, R_{20}, R_{21} = \text{CH}_3$, $Y^\ominus \text{ I}^\ominus$, $n = 1$; 518;
- 25 LS-II-24: $X_1, X_2 = S$, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 und R_5 zusammen $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, $R_7 \text{ C}_2\text{H}_5$, $R_9 \text{ CH}_3$, $R_{10}, R_{11}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22} \text{ H}$, $R_{12} \text{ CN}$, $Y^\ominus \text{ ClO}_4^\ominus$, $n = 1$; 500;
- LS-II-25: $X_1, X_2 = S$, R_{19} und R_{22} zusammen eine π -Bindung, $R_3, R_4, R_5, R_6, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{20} \text{ H}$, $R_{21} \text{ Phenyl}$, $R_7, R_9 \text{ C}_2\text{H}_5$, $Y^\ominus \text{ ClO}_4^\ominus$, $n = 1$; 520;
- 30 LS-II-26: $X_1, X_2 = O$, R_3 und R_6 zusammen, sowie R_{19} und R_{22} zusammen je eine π -Bindung, $R_4, R_{10}, R_{12}, R_{20} \text{ H}$, $R_5, R_{21} \text{ Phenyl}$, $R_{11} \text{ CH}_3$, $R_7 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^\ominus$, $R_9 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$, $n = 0$; 515;
- LS-II-27: $X_1, X_2 = O$, R_3 und R_6 zusammen sowie R_{19} und R_{22} zusammen je eine π -Bindung, $R_4, R_{10}, R_{12}, R_{20} \text{ H}$, $R_5, R_{21} \text{ CH}_3$, $R_{11} \text{ C}_2\text{H}_5$, $R_7 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^\ominus$, $R_9 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$, $n = 0$; 500;
- 35 LS-II-28: $X_1, X_2 = O$, R_3 und R_6 zusammen sowie R_{19} und R_{22} zusammen je eine π -Bindung, $R_4, R_{10}, R_{12}, R_{20} \text{ H}$, $R_5, R_{21} \text{ CH}_3$, $R_7, R_{11} \text{ C}_2\text{H}_5$, $R_9 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^\ominus$, $n = 0$; 498;
- LS-II-29: $X_1, X_2 = O$, R_3 und R_6 zusammen sowie R_{19} und R_{22} zusammen je eine π -Bindung, $R_4, R_{10}, R_{12}, R_{20} \text{ H}$, $R_5, R_{21} \text{ Phenyl}$, $R_7, R_{11} \text{ C}_2\text{H}_5$, $R_9 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^\ominus$, $n = 0$; 513;
- 40 LS-II-30: $X_1, X_2 = O$, R_3 und R_6 zusammen sowie R_{19} und R_{22} zusammen je eine π -Bindung, $R_4, R_{10}, R_{12}, R_{20} \text{ H}$, $R_5, R_{21} \text{ Phenyl}$, $R_7, R_{11} \text{ C}_2\text{H}_5$, $R_9 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^\ominus$, $n = 0$; 513;
- LS-II-31: $X_1, X_2 = O$, R_3 und R_6 zusammen sowie R_{19} und R_{22} zusammen je eine π -Bindung, $R_4, R_{10}, R_{12}, R_{20} \text{ H}$, $R_5, R_{21} \text{ Phenyl}$, $R_9 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^\ominus$, $R_7 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$, $R_{11} \text{ C}_2\text{H}_5$, $n = 0$; 515;
- 45 LS-II-32: $X_1, X_2 = O$, R_3 und R_6 zusammen sowie R_{19} und R_{22} zusammen je eine π -Bindung, $R_4, R_5, R_{20}, R_{21}, R_{11} \text{ CH}_3$, $R_{10}, R_{12} \text{ H}$, $R_9 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^\ominus$, $R_7 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$, $n = 0$; 510;
- LS-II-33: $X_1, X_2 = O$, R_3 und R_6 zusammen sowie R_{19} und R_{22} zusammen je eine π -Bindung, $R_4, R_5, R_{20}, R_{21} \text{ CH}_3$, $R_9 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^\ominus$, $R_7 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$, $R_{10}, R_{12} \text{ H}$, $R_{11} \text{ C}_2\text{H}_5$, $n = 0$; 510;
- 50 LS-II-34: $X_1, X_2 = O$, R_3 und R_6 zusammen sowie R_{19} und R_{22} zusammen je eine π -Bindung, $R_4, R_{20} \text{ Ethoxycarbonyl}$, $R_5, R_{21}, R_7, R_9, R_{11} \text{ CH}_3$, $R_{10}, R_{12} \text{ H}$, $Y^\ominus \text{ ClO}_4^\ominus$, $n = 1$; 498;
- LS-II-35: $X_1, X_2 = O$, R_3 und R_6 zusammen sowie R_{19} und R_{22} zusammen je eine π -Bindung, $R_4, R_{20} \text{ Ethoxycarbonyl}$, $R_5, R_7, R_9, R_{21} \text{ CH}_3$, $R_{10}, R_{11}, R_{12} \text{ H}$, $Y^\ominus \text{ ClO}_4^\ominus$, $n = 1$; 502;
- 55 LS-II-36: $X_1, X_2 = O$, R_3 und R_6 zusammen sowie R_{19} und R_{22} zusammen je eine π -Bindung, $R_4, R_{20} \text{ Ethoxycarbonyl}$, $R_5, R_{21} \text{ CH}_3$, $R_7 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^\ominus$, $R_9 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$, $R_{10}, R_{12} \text{ H}$, $R_{11} \text{ C}_2\text{H}_5$, $n = 0$; 500;
- LS-II-37: $X_1, X_2 = O$, R_3 und R_6 zusammen sowie R_{19} und R_{22} zusammen je eine π -Bindung,

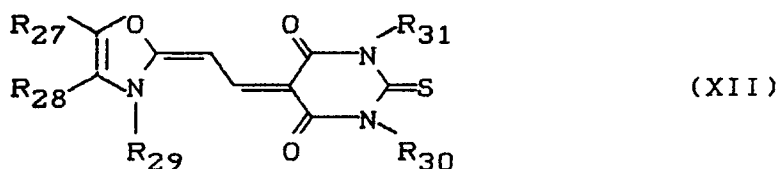
		R_4, R_{20} Ethoxycarbonyl, R_5, R_{11}, R_{21} CH_3 , R_7 $(CH_2)_3SO_3^\ominus$, R_9 $(CH_2)_3SO_3H$, R_{10}, R_{12} H, $n = 0$; 500;
5	LS-II-38	$X_1, X_2 = O$, R_3 und R_6 zusammen sowie R_{19} und R_{22} zusammen je eine π -Bindung, R_4, R_{20} Ethoxycarbonyl, R_5, R_{11}, R_{21} CH_3 , R_9 $(CH_2)_3SO_3^\ominus$, R_7 C_2H_5 , R_{10}, R_{12} H, $n = 0$; 499;
	LS-II-39	$X_1, X_2 = O$, R_3 und R_6 zusammen sowie R_{19} und R_{22} zusammen je eine π -Bindung, R_4, R_{20} Ethoxycarbonyl, R_5, R_{21} CH_3 , R_9 $(CH_2)_3SO_3^\ominus$, R_7 R_{11} C_2H_5 , R_{10}, R_{12} H, $n = 0$; 499;
10	LS-II-40	$X_1, X_2 = O$, R_3 und R_6 zusammen sowie R_{19} und R_{22} zusammen je eine π -Bindung, $R_4, R_5, R_{11}, R_{20}, R_{21}$ CH_3 , R_9 $(CH_2)_3SO_3^\ominus$, R_7 C_2H_5 , R_{10}, R_{12} H, $n = 0$; 508;
	LS-II-41	$X_1, X_2 = O$, R_3 und R_6 zusammen sowie R_{19} und R_{22} zusammen je eine π -Bindung, R_4, R_5, R_{20}, R_{21} CH_3 , R_9 $(CH_2)_3SO_3^\ominus$, R_7, R_{11} C_2H_5 , R_{10}, R_{12} H, $n = 0$; 508;
15	LS-II-42	$X_1 = S, X_2 = O$, R_{19} und R_{22} zusammen eine π -Bindung, R_{20} und R_{21} die restlichen Glieder eines 5-Phenylbenzoxazols, R_9 $(CH_2)_3SO_3^\ominus$, R_7, R_{11} C_2H_5 , $R_{10}, R_{12}, R_3, R_4, R_5, R_6$ H, $n = 0$; 502;
	LS-II-43	$X_1 = S, X_2 = O$, R_{19} und R_{22} zusammen eine π -Bindung, R_{20} und R_{21} die restlichen Glieder eines 5-Chlorbenzoxazols, R_9 $(CH_2)_3SO_3^\ominus$, R_7, R_{11} C_2H_5 , $R_{10}, R_{12}, R_3, R_4, R_5, R_6$ H, $n = 0$; 498;
20	LS-II-44	$X_1, X_2 = S$, R_{19} und R_{22} zusammen eine π -Bindung, $R_3, R_4, R_5, R_6, R_{10}, R_{12}, R_{20}$ H, R_{21} Phenyl, R_9 $(CH_2)_3SO_3^\ominus$, R_7 $(CH_2)_3SO_3H$, R_{11} C_2H_5 , $n = 0$; 505;
	LS-II-45	$X_1, X_2 = S$, R_{19} und R_{22} zusammen eine π -Bindung, $R_3, R_4, R_5, R_6, R_{10}, R_{12}, R_{20}$ H, R_{21} Cl, R_9 $(CH_2)_3SO_3^\ominus$, R_7 $(CH_2)_3SO_3H$, R_{11} C_2H_5 , $n = 0$; 502;
	LS-II-46	$X_1, X_2 = S$, R_{19} und R_{22} zusammen eine π -Bindung, R_{20}, R_{21} CH_3 , R_9 $(CH_2)_3SO_3^\ominus$, R_7 $(CH_2)_3SO_3H$, $R_3, R_4, R_5, R_6, R_{10}, R_{12}$ H, R_{11} C_2H_5 , $n = 0$; 520;
25	LS-II-47	$X_1, X_2 = S$, R_{19} und R_{21} zusammen eine π -Bindung, R_{20}, R_{21} CH_3 , R_9 $(CH_2)_3SO_3^\ominus$, R_7, R_{11} C_2H_5 , $R_3, R_4, R_5, R_6, R_{10}, R_{12}$ H, $n = 0$; 520;
	LS-III-48	$X_3, X_5 = O, X_4 = S, R_7, R_8, R_9$ CH_3 , $R_{10}, R_{11}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}$ H; 497;
	LS-III-49	$X_3, X_5 = O, X_4 = S, R_7$ $(CH_2)_3SO_3H$, R_8, R_9 CH_3 , $R_{10}, R_{11}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}$ H; 500;
30	LS-III-50	$X_3, X_5 = O, X_4 = S, R_7, R_8$ $(CH_2)_3SO_3H$, R_9 CH_3 , $R_{10}, R_{11}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}$ H; 505;
	LS-III-51	$X_3, X_5 = O, X_4 = S, R_7, R_8$ CH_3 , R_9 $(CH_2)_3SO_3H$, $R_{10}, R_{11}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}$ H; 500;
35	LS-IV-52	$X_1, X_3 = S, X_2, X_4 = O, R_3, R_4, R_5, R_6, R_{10}, R_{11}$ H, R_7, R_9 C_2H_5 ; 500;
	LS-IV-53	$X_1, X_3 = S, X_2, X_4 = O, R_3, R_4, R_5, R_6, R_{10}, R_{11}$ H, R_7 C_2H_5 , R_9 CH_3 ; 500;
	LS-IV-54	$X_1, X_3 = S, X_2, X_4 = O, R_3, R_4, R_5, R_6, R_{10}, R_{11}$ H, R_7 C_2H_5 , R_9 $(CH_2)_3SO_3H$; 500;
	LS-IV-55	$X_1, X_3 = S, X_2, X_4 = O, R_3, R_4, R_5, R_6, R_{10}, R_{11}$ H, R_7 $(CH_2)_3SO_3H$, R_9 C_2H_5 ; 500;
	LS-IV-56	$X_1 = CH_2, X_2, X_3 = S, X_4 = O, R_3, R_4, R_5, R_6, R_{11}$ H, R_7 C_2H_5 , R_9 $(CH_2)_2CH(CH_3)-SO_3H$, R_{10} CH_3 ; 523;
40	LS-IV-57	$X_1 = CH_2, X_2, X_3 = S, X_4 = O, R_3, R_4, R_5, R_6, R_{11}$ H, R_7, R_{10} C_2H_5 , R_9 $(CH_2)_2CH-(CH_3)SO_3H$; 522;
	LS-IV-58	$X_1 = CH_2, X_2 = NCH_3, X_3 = S, X_4 = O, R_3, R_4, R_5, R_6, R_{10}, R_{11}$ H, R_7 CH_3 , R_9 $-(CH_2)_3SO_3H$; 500;
45	LS-IV-59	$X_1 = CH_2, X_2 = NCH_3, X_3 = S, X_4 = O, R_3, R_4, R_5, R_6, R_{10}, R_{11}$ H, R_7, R_9 CH_3 ; 495;
	LS-V-60	$X_1 = O, R_7$ C_2H_5 , R_9 $(CH_2)_4SO_3^\ominus$, $R_{10}, R_{13}, R_{14}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{23}, R_{25}, R_{26}$ H, R_{15} Phenyl, R_{24} OCH_3 , $n = 0$; 500;
	LS-V-61	$X_1 = O, R_7, R_9$ C_2H_5 , $R_{10}, R_{13}, R_{14}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{23}, R_{25}, R_{26}$ H, R_{15} Phenyl, R_{24} OCH_3 , $Y^\ominus I^\ominus$, $n = 1$; 500;
50	LS-V-62	$X_1 = O, R_7$ C_2H_5 , R_9 $(CH_2)_3SO_3^\ominus$, $R_{10}, R_{13}, R_{14}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{23}, R_{25}, R_{26}$ H, R_{15} Phenyl, R_{24} OCH_3 , $n = 0$; 500;
	LS-V-63	$X_1 = O, R_7$ C_2H_5 , R_9 $(CH_2)_2SO_3^\ominus$, $R_{10}, R_{13}, R_{14}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{23}, R_{25}, R_{26}$ H, R_{15} Phenyl, R_{24} OCH_3 , $n = 0$; 500;
55	LS-V-64	$X_1 = O, R_7$ $(CH_2)_3SO_3H$, R_9 $(CH_2)_3SO_3^\ominus$, $R_{10}, R_{13}, R_{14}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{23}, R_{25}, R_{26}$ H, R_{15} Phenyl, R_{24} OCH_3 , $n = 0$; 505;
	LS-V-65	$X_1 = O, R_7$ $(CH_2)_3SO_3H$, R_9 $(CH_2)_2-SO_3^\ominus$, $R_{10}, R_{13}, R_{14}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{23}, R_{25}, R_{26}$ H, R_{15} Phenyl, R_{24} OCH_3 , $n = 0$; 505;
	LS-V-66	$X_1 = O, R_7$ C_2H_5 , R_9 $(CH_2)_3SO_3^\ominus$, $R_{10}, R_{13}, R_{14}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{23}, R_{25}, R_{26}$ H, R_{15}

		Chlor, R_{24} OCH ₃ , $n = 0$; 500;
	LS-V-67	$X_1 = O$, R_7 (CH ₂) ₃ SO ₃ H, R_9 (CH ₂) ₃ SO ₃ [⊖] , R_{10} , R_{13} , R_{14} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{23} , R_{25} , R_{26} H, R_{15} Chlor, R_{24} OCH ₃ , $n = 0$; 503;
5	LS-V-68	$X_1 = S$, R_7 , R_9 C ₂ H ₅ , R_{10} , R_{13} , R_{14} , R_{16} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} H, R_{15} SO ₃ [⊖] , $n = 0$; 500;
	LS-VI-69	$X_1 = O$, $X_3 = S$, Z -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 und R_5 zusammen -CH=CH-CH=CH-, R_9 (CH ₂) ₃ SO ₃ H, R_{10} CN, R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} H; 500;
	LS-VI-70	$X_1 = O$, $X_3 = S$, Z -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 und R_5 zusammen die restlichen Glieder eines 5-Phenylbenzoxazols, R_9 (CH ₂) ₃ SO ₃ H, R_{10} CN, R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} H; 510;
10	LS-VI-71	$X_1 = O$, $X_3 = S$, Z -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 und R_5 zusammen die restlichen Glieder eines 5-Chlorbenzoxazols, R_9 (CH ₂) ₃ SO ₃ H, R_{10} CN, R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} H; 505;
	LS-VI-72	$X_1 = O$, $X_3 = S$, Z -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 und R_5 zusammen die restlichen Glieder eines 5-Phenylbenzoxazols, R_9 (CH ₂) ₂ SO ₃ H, R_{10} CN, R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} H; 510;
15	LS-VII-73	X_1 , X_2 , $X_3 = S$, $X_4 = O$, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 C ₂ H ₅ OCOCH=CH-, R_5 , R_9 CH ₃ , R_7 HOOC-CH ₂ ; 495;
	LS-VII-74	X_1 , X_2 , $X_3 = S$, $X_4 = O$, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 H, R_5 CH ₃ , R_7 HOOC-CH ₂ , R_9 (CH ₂) ₃ SO ₃ H; 495;
20	LS-VII-75	X_1 , X_2 , $X_3 = S$, $X_4 = O$, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 H, R_5 , R_9 CH ₃ , R_7 (CH ₂) ₃ SO ₃ H; 495;
	LS-VII-76	X_1 , X_2 , $X_3 = S$, $X_4 = O$, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 H, R_5 CH ₃ , R_7 C ₂ H ₅ , R_9 (CH ₂) ₃ SO ₃ H; 495;
25	LS-VIII-77	X_1 , $X_2 = S$, $X_3 = O$, Z -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -, R_7 , R_9 C ₂ H ₅ , R_8 C ₄ H ₉ , R_{10} , R_{15} , R_{16} H, R_{13} und R_{14} zusammen -CH=CH-CH=CH-, $Y^{\ominus}$ NO ₃ [⊖] , $n = 1$; 498;
	LS-VIII-78	X_1 , $X_2 = S$, $X_3 = O$, Z -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -, R_7 , (CH ₂) ₃ SO ₃ [⊖] , R_8 , R_9 C ₂ H ₅ , R_{10} , R_{15} , R_{16} H, R_{13} und R_{14} zusammen -CH=CH-CH=CH-, $n = 0$; 500;
	LS-VIII-79	X_1 , $X_2 = S$, $X_3 = O$, Z -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -, R_7 , (CH ₂) ₃ SO ₃ [⊖] , R_8 C ₂ H ₅ , R_9 (CH ₂) ₃ SO ₃ H, R_{10} , R_{15} , R_{16} H, R_{13} und R_{14} zusammen -CH=CH-CH=CH-, $n = 0$; 503;
30	LS-IX-80	$X_1 = NCH_3$, X_2 , $X_3 = S$, X_4 , X_5 , $X_5 = O$, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 und R_5 zusammen -CH=CH-CH=CH-, R_7 , R_9 CH ₃ , R_8 C ₂ H ₅ ; 505;
	LS-IX-81	$X_1 = NCH_3$, X_2 , $X_5 = S$, $X_3 = C(CN)_2$, X_4 , $X_5 = O$, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 und R_5 zusammen -CH=CH-CH=CH-, R_7 , R_8 C ₂ H ₅ , R_9 (CH ₂) ₃ SO ₃ H; 520;
35	LS-IX-82	$X_1 = NCH_3$, X_2 , $X_5 = S$, $X_3 = C(CN)_2$, X_4 , $X_5 = O$, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 und R_5 zusammen -CH=CH-CH=CH-, R_7 , R_8 C ₂ H ₅ , R_9 CH ₃ ; 520;
	LS-IX-83	$X_1 = NCH_3$, X_2 , $X_3 = S$, X_4 , X_5 , $X_5 = O$, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 und R_5 zusammen -CH=CH-CH=CH-, R_7 CH ₃ , R_8 C ₂ H ₅ , R_9 (CH ₂) ₃ SO ₃ H; 508;
40	LS-IX-84	X_1 , X_2 , X_4 , $X_5 = O$, X_3 , $X_5 = S$, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 , R_5 2-Furyl, R_7 , R_8 C ₂ H ₅ , R_9 CH ₃ ; 500;
	LS-IX-85	X_1 , X_2 , X_4 , $X_5 = O$, X_3 , $X_5 = S$, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 , R_5 Phenyl, R_7 , R_8 C ₂ H ₅ , R_9 (CH ₂) ₃ SO ₃ H; 498;
	LS-IX-86	X_1 , X_2 , X_4 , $X_5 = O$, X_3 , $X_5 = S$, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 , R_5 CH ₃ , R_7 , R_8 C ₂ H ₅ , R_9 (CH ₂) ₃ SO ₃ H; 495;
45	LS-IX-87	X_1 , X_2 , X_4 , $X_5 = O$, X_3 , $X_5 = S$, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 , R_5 2-Furyl, R_7 , R_8 C ₂ H ₅ , R_9 (CH ₂) ₃ SO ₃ H; 502;
	LS-X-88	X_3 , $X_5 = O$, $X_4 = S$, R_7 , R_8 , R_9 C ₂ H ₅ , R_{10} , R_{11} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} H; 498;
	LS-X-89	X_3 , $X_5 = O$, $X_4 = S$, R_7 , R_{10} , R_{11} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} H, R_8 , R_9 CH ₃ ; 490;
50	LS-X-90	X_3 , $X_5 = O$, $X_4 = S$, R_7 , R_8 , R_9 CH ₃ , R_{10} , R_{11} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} H; 500;
	LS-X-91	X_3 , $X_5 = O$, $X_4 = S$, R_7 , R_8 CH ₃ , R_9 (CH ₂) ₃ SO ₃ H, R_{10} , R_{11} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} H; 503;
	LS-XI-92	X_1 , $X_4 = S$, X_3 , $X_5 = O$, R_7 , R_8 C ₂ H ₅ , R_9 , R_{10} CH ₃ , R_{11} H, R_{13} CH ₃ S; 500;
	LS-XI-93	X_1 , $X_4 = S$, X_3 , $X_5 = O$, R_7 , R_8 , R_9 CH ₃ , R_{10} , R_{11} H, R_{13} CH ₃ S; 505;
55	LS-XI-94	X_1 , $X_4 = S$, X_3 , $X_5 = O$, R_7 , R_{13} CH ₃ , R_8 C ₂ H ₅ , R_9 (CH ₂) ₃ SO ₃ H, R_{10} , R_{11} H; 495;
	LS-XI-95	X_1 , $X_4 = S$, X_3 , $X_5 = O$, R_7 , R_8 CH ₃ , R_9 , (CH ₂) ₃ SO ₃ H, R_{10} , R_{11} H, R_{13} Phenyl; 502.
	LS-I-134	X_1 , X_2 , $X_3 = O$, $X_4 = S$, R_3 und R_6 zusammen eine π -Bindung, R_4 und R_5 zusammen die restlichen Glieder eines 5-Carboxymethylenoxy-benzoxazols (Pyridiniumsalz), R_7

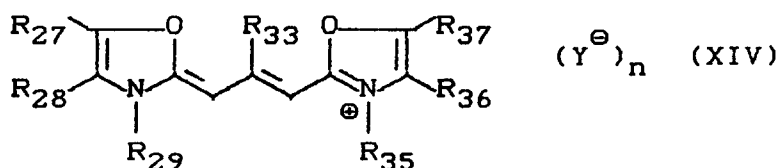
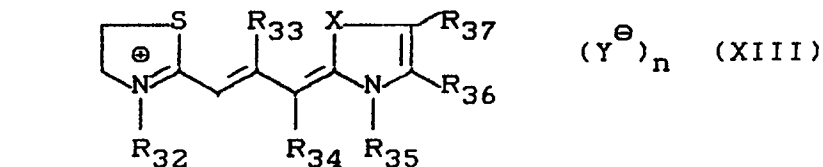
- CH₃, R₈, R₉ C₂H₅, R₁₀, R₁₁ H; 495;
- LS-II-135 X₁ = O, X₂ = S, R₃ und R₆ zusammen eine π -Bindung, R₄ und R₅ zusammen die restlichen Glieder eines 5-Carboxymethylen-oxy-benzoxazols, R₇ CH₃, R₉ C₂H₅, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ H, Y^e I^e, n = 1; 500;
- 5 LS-II-136 X₁, X₂ = O, R₃ und R₆ zusammen sowie R₁₉ und R₂₂ zusammen je eine π -Bindung, R₄ und R₅ zusammen sowie R₂₀ und R₂₁ zusammen jeweils die restlichen Glieder eine 5-Benzoyloxybenzoxazols, R₇, R₉ C₂H₅, R₁₀, R₁₁, R₁₂ H, Y^e C₂H₅OSO₃^e, n = 1; 513;
- LS-XXVI-137 R₁ C₂H₅, R₄₈ negative Ladung, R₄₉ CN, M⁺K⁺, n = 1; 495;
- 10 LS-XXVI-138 R₁ C₂H₅, R₄₈ negative Ladung, R₄₉ -CONH₂, M⁺Na⁺, n = 1; 500;
- LS-XXVI-139 R₁ C₂H₅, R₄₈ H, R₄₉ -CONH₂, n = O; 500;
- LS-XXVI-140 R₁ C₂H₅, R₄₈ negative Ladung, R₄₉ -CONHC₂H₅, M⁺ HN⁺(C₂H₅)₃, n = 1; 500;
- LS-XXVI-141 R₁ C₂H₅, R₄₈ negative Ladung, R₄₉



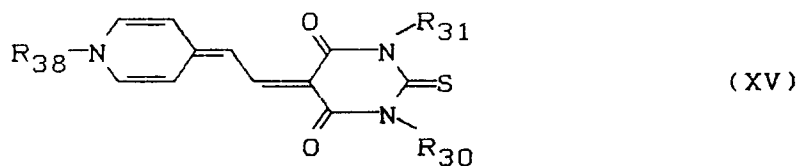
- 20 M⁺ Na⁺, n = 1; 500;
- LS-XXVI-142 R₁ C₂H₅, R₄₈ negative Ladung, R₄₉ CONHCH₂-CH=CH₂, M⁺ Na⁺, n = 1; 500;
- LS-XXVI-143 R₁ C₂H₅, R₄₈ negative Ladung, R₄₉ CONHCH₂CH₂OH, M⁺K⁺, n = 1; 500;
- LS-XXVI-144 R₁ H, R₄₈ negative Ladung, R₄₉ CONH₂, M⁺K⁺, n = 1; 500;
- LS-XXVI-145 R₁ H, R₄₈ negative Ladung, R₄₉ CONHPhenyl, M⁺K⁺, n = 1; 510;
- 25 LS-XXVI-146 R₁ Ethyl, R₄₈ negative Ladung, R₄₉ SO₂-Phenyl, M⁺K⁺, n = 1; 495;
- LS-XXVII-147 R₁ CH₂COOC₂H₅, R₇, R₈ Phenyl, R₄₈ negative Ladung, M⁺ HN⁺(C₂H₅)₃, n = 1; 500;
- LS-XXVII-148 R₁ CH₂CH₂OH; R₇, R₈ Phenyl, R₄₈ negative Ladung, M⁺ HN⁺(C₂H₅)₃, n = 1; 500;
- LS-XXVII-149 R₁ C₂H₅, R₇, R₈ Phenyl, R₄₈ negative Ladung, M⁺ HN⁺(C₂H₅)₃, n = 1; 500;
- LS-XXVII-150 R₁, R₇, R₈ Phenyl, R₄₈ negative Ladung, M⁺ HN⁺(C₂H₅)₃, n = 1; 500.
- 30 Bevorzugt sind Verbindungen der Formeln I, II, III, IV, V, X und XI, innerhalb der Formel I solche der Formel XII:



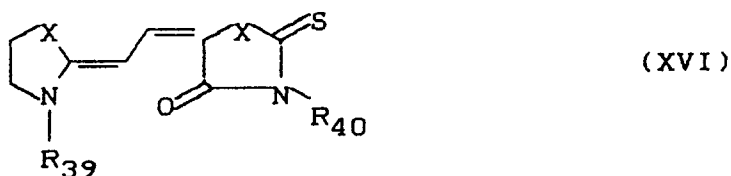
innerhalb der Formel II solche der Formeln XIII und XIV:



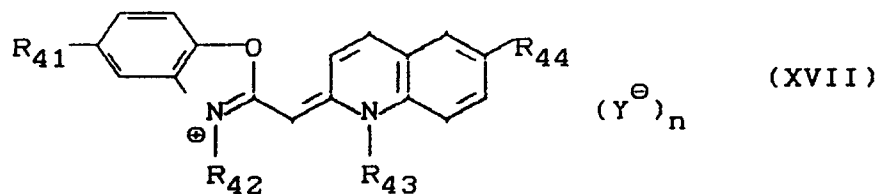
innerhalb der Formel III solche der Formel XV



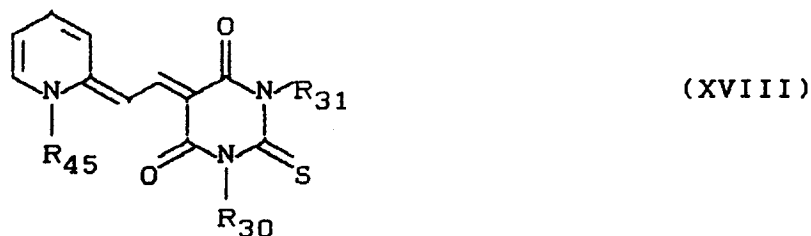
innerhalb der Formel IV solche der Formel XVI



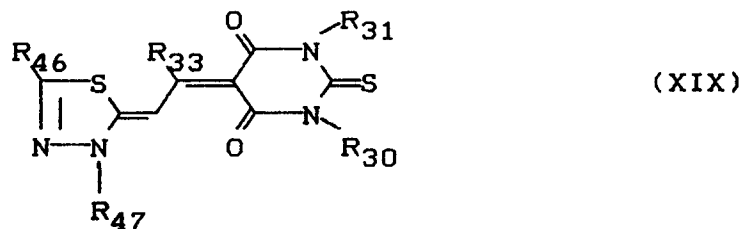
innerhalb der Formel V solche der Formel XVII



innerhalb der Formel X solche der Formel XVIII



innerhalb der Formel XI solche der Formel XIX



Die Substituenten haben folgende Bedeutungen:

X

R₂₇, R₂₈

R₂₉, R₃₂, R₃₅, R₃₈, R₃₉, R₄₀, R₄₂, R₄₃, R₄₅, R₄₇

R₃₀, R₃₁

O, S, Se, NR₁,

H, CH₃, Phenyl, 2-Furyl, Cl, Methoxycarbonyl, Et-

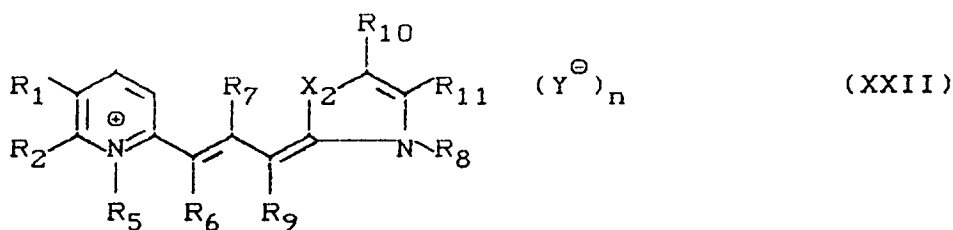
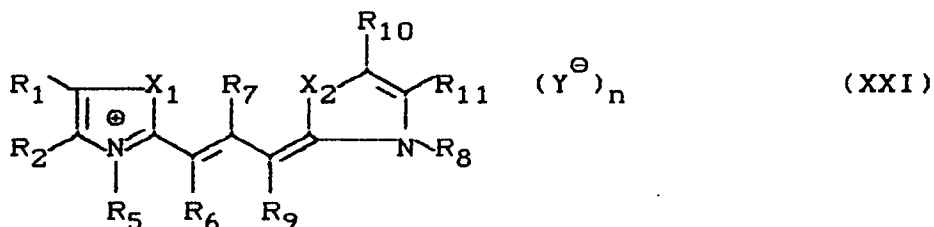
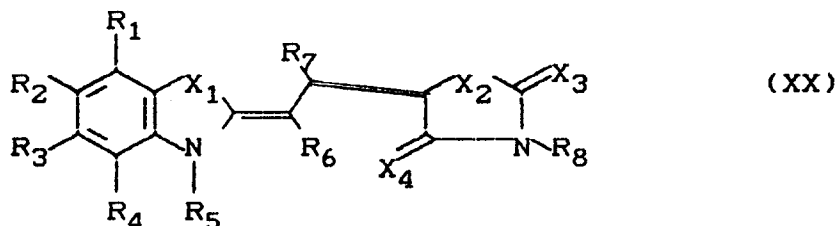
hoxycarbonyl, Methyl, Ethyl, gegebenenfalls substituiertes Sulfoal-

kyl, Carboxyalkyl,

Wasserstoff oder R₂₉,

R ₃₃	Wasserstoff, Methyl, Ethyl,
R ₃₄	H, CN,
R ₃₆ , R ₃₇	H, CH ₃ , C ₂ H ₅ , Phenyl, Ethoxy, Morpholinocarbonyl, 1-Hydroxyisopropyl, Cl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl,
R ₄₁	H, Cl, CH ₃ , OH, OCH ₃ , Phenyl,
R ₄₄	H, OCH ₃ ,
R ₄₆	H, CH ₃ , SCH ₃ , Cl, Phenyl,

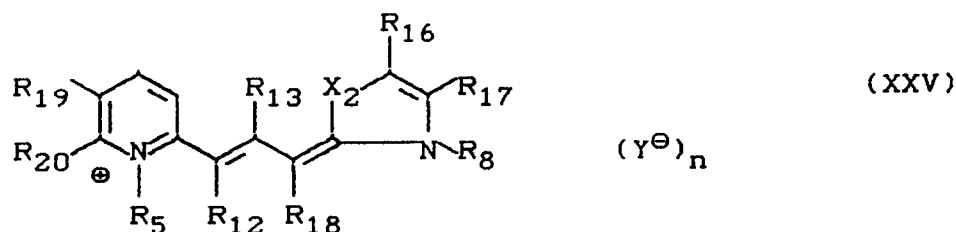
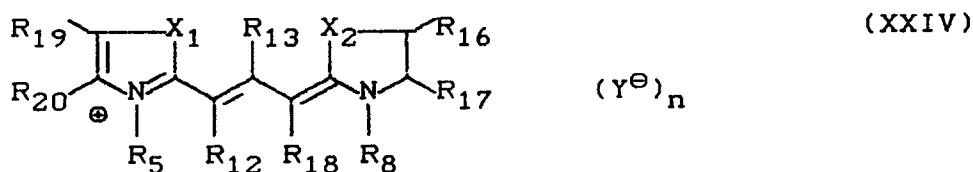
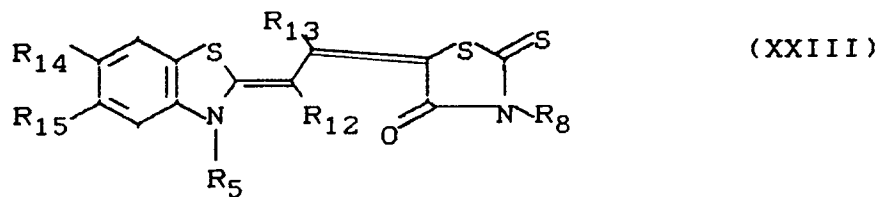
Sensibilisatoren für den Absorptionsbereich 580 bis 650 nm können Vertreter folgender durch die Formeln XX und XXII repräsentierter Farbstoffklassen sein;



worin

R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄ , R ₁₀ , R ₁₁	Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Aryloxy, Cyan, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Alkoxycarbonyl, Aryloxycarbonyl, Acylaminosulfonyl, Aminosulfonyl, Alkylaminosulfonyl, Dialkylaminosulfonyl, Arylamino-sulfonyl, Diarylamino-sulfonyl, Aryl, Arylmercapto, Alkylmercapto oder Alkyl oder
R ₁ und R ₂	zusammen, bzw. R ₂ und R ₃ , bzw. R ₃ und R ₄ zusammen, bzw. R ₁₀ und R ₁₁ zusammen einen aromatischen oder heteroaromatischen 3 bis 12-gliedrigen Ring, insbesondere einen anellierten Benzo- oder Naphthoring,
R ₅ , R ₈	Aryl, Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Sulfoalkyl, Carboxyalkyl,
R ₆ , R ₇ , R ₉	Wasserstoff, Halogen, Cyan, Aryl, Arylmercapto, Aryloxy, Alkyl, Alkylmercapto oder Alkoxy,
X ₁ , X ₂ , X ₃ , X ₄	O, NR, S, Se, Te, PR, PR ₃ , CH ₂ , CH-Alkyl, C(Alkyl) ₂ , CH-Aryl, C(Aryl) ₂ ,
Y [⊖]	ein Anion und
n	0 oder 1 bedeuten.

Bevorzugte Verbindungen der Formeln XX bis XXII entsprechen den Formeln XXIII, XXIV und XXV:



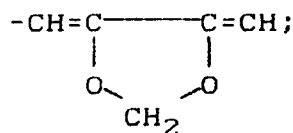
25 worin

- R₁₂, R₁₃, R₁₈ H oder CH₃,
 R₁₄, R₁₅ H, CH₃, Cl oder Phenyl,
 R₁₆, R₁₇, R₁₉, R₂₀ H, CH₃, Cl, Phenyl oder
 R₁₆ zusammen mit R₁₇ bzw. R₁₉ zusammen mit
 30 R₂₀ die restlichen Glieder eines gegebenenfalls substituierten aromatischen oder
 heteroaromatischen Ringes bedeuten

und R₅, R₈, X₁ und X₂ die oben genannte Bedeutung haben.

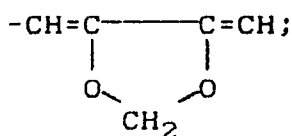
Geeignete Beispiele der Formel XX bis XXII und ihre Sensibilisierungsmaxima in nm sind:

- 35 LS-XX-96 X₁, X₂, X₃ = S, X₄ = O, R₁, R₂, R₃, R₄, R₇ H, R₅, R₆ CH₃, R₈ C₂H₅; 595;
 LS-XX-97 X₁, X₂, X₃ = S, X₄ = O, R₁, R₂, R₃, R₄, R₆, R₇ H, R₅ CH₃, R₈ C₂H₅; 590;
 LS-XX-98 X₁, X₂, X₃ = S, X₄ = O, R₁, R₂, R₃, R₄, R₇ H, R₅, R₈ C₂H₅, R₆ CH₃; 600;
 LS-XX-99 X₁, X₂, X₃ = S, X₄ = O, R₁, R₂, R₃, R₄, R₆, R₇ H, R₅ (CH₂)₃SO₃H, R₈ C₂H₅; 600;
 LS-XX-100 X₁, X₂, X₃ = S, X₄ = O, R₁, R₂, R₃, R₄, R₇ H, R₅, R₆, R₈ C₂H₅; 600;
 LS-XXI-101 X₁, X₂ = S, R₁, R₂, R₁₀, R₁₁ Phenyl, R₅, R₇, R₈ C₂H₅, R₆, R₉ H, Y⁺ I⁺, n = 1; 582;
 40 LS-XXI-102 X₁, X₂ = S, R₁ zusammen mit R₂ sowie R₁₀ zusammen mit R₁₁ jeweils -CH=C(CH₃)-
 C(CH₃)=CH-, R₅, R₈ (CH₂)₂COOH, R₆, R₇, R₉ H, Y⁺ I⁺, n = 1; 600;
 LS-XXI-103 X₁, X₂ = S, R₁ zusammen mit R₂ sowie R₁₀ zusammen mit R₁₁ jeweils -CH=C(CH₃)-
 C(CH₃)=CH-, R₅ CH₂COO(CH₂)₄SO₃⁻, R₈ CH₂COO(CH₂)₄SO₃H, R₆, R₇, R₉ H, n = 0;
 600;
 45 LS-XXI-104 X₁, X₂ = S, R₁ zusammen mit R₂



R₁₀ zusammen mit R₁₁ die restlichen Glieder eines 6-Methylthiazols, R₅, R₇ C₂H₅, R₆,
 R₉ H, R₈ (CH₂)₃SO₃⁻, n = 0; 597;

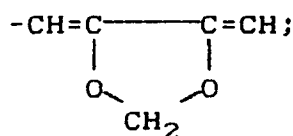
- 55 LS-XXI-105 X₁, X₂ = S, R₁ zusammen mit R₂ sowie R₁₀ zusammen mit R₁₁ jeweils



5

- LS-XXI-106 $\text{R}_5, \text{R}_7 \text{ C}_2\text{H}_5, \text{R}_6, \text{R}_9 \text{ H}, \text{R}_8 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^\ominus, n = 0; 620;$
 $\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{S}, \text{R}_1 \text{ zusammen mit } \text{R}_2$

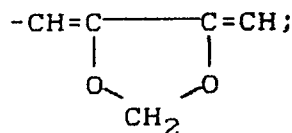
10



15

- LS-XXI-107 $\text{R}_{10} \text{ zusammen mit } \text{R}_{11} -\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-, \text{R}_5 (\text{CH}_2)_4\text{SO}_3^\ominus, \text{R}_6, \text{R}_9 \text{ H}, \text{R}_7, \text{R}_8 \text{ C}_2\text{H}_5, n = 0; 600;$
 $\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{S}, \text{R}_1 \text{ zusammen mit } \text{R}_2 \text{ die restlichen Glieder eines 5-Methylthiazols}, \text{R}_{10} \text{ zusammen mit } \text{R}_{11} \text{ die restlichen Glieder eines 5-Methoxythiazols}, \text{R}_5 \text{ C}_2\text{H}_5, \text{R}_6, \text{R}_9 \text{ H}, \text{R}_7 \text{ CH}_2\text{-CH}_2\text{-Phenyl}, \text{R}_8 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^\ominus, n = 0; 593;$
 LS-XXI-108 $\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{S}, \text{R}_1 \text{ zusammen mit } \text{R}_2 \text{ sowie } \text{R}_{10} \text{ zusammen mit } \text{R}_{11} -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-, \text{R}_5, \text{R}_8 \text{ C}_2\text{H}_5, \text{R}_6, \text{R}_9 \text{ H}, \text{R}_7 \text{ CH}_3, \text{Y}^\ominus \text{ Br}^\ominus, n = 1; 618;$
 LS-XXI-109 $\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{S}, \text{R}_1 \text{ zusammen mit } \text{R}_2 \text{ sowie } \text{R}_{10} \text{ zusammen mit } \text{R}_{11} -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-, \text{R}_5, \text{R}_8 \text{ C}_2\text{H}_5, \text{R}_6, \text{R}_9 \text{ CH}_3, \text{R}_7 \text{ H}, \text{Y}^\ominus \text{ I}^\ominus, n = 1; 590;$
 LS-XXI-110 $\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{S}, \text{R}_1 \text{ zusammen mit } \text{R}_2$

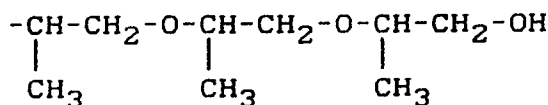
25



30

35

$\text{R}_{10} \text{ zusammen mit } \text{R}_{11} \text{ die restlichen Glieder eines an der OH-Gruppe durch}$

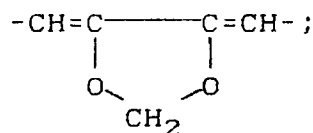


40

- substituierten 5-Hydroxybenzthiazols, $\text{R}_5 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^\ominus, \text{R}_7, \text{R}_8 \text{ CH}_3, \text{R}_6, \text{R}_9 \text{ H}, n = 0; 600;$
 LS-XXI-111 $\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{S}, \text{R}_1 \text{ zusammen mit } \text{R}_2 \text{ sowie } \text{R}_{10} \text{ zusammen mit } \text{R}_{11} -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-, \text{R}_5, \text{R}_8 (\text{CH}_2)_2\text{COOH}, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_9 \text{ H}, \text{Y}^\ominus \text{ I}^\ominus, n = 1; 600;$
 LS-XXI-112 $\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{S}, \text{R}_1 \text{ zusammen mit } \text{R}_2 \text{ sowie } \text{R}_{10} \text{ zusammen mit } \text{R}_{11} -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-, \text{R}_5 \text{ C}_2\text{H}_5, \text{R}_6, \text{R}_9 \text{ H}, \text{R}_7 \text{ CH}_3, \text{R}_8 (\text{CH}_2)_4\text{SO}_3^\ominus, n = 0; 620;$
 LS-XXI-113 $\text{X}_1 = \text{S}, \text{X}_2 = \text{Se}, \text{R}_1 \text{ zusammen mit } \text{R}_2 -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-, \text{R}_{10} \text{ zusammen mit } \text{R}_{11} \text{ die restlichen Glieder eines 5-Methoxyselenazols}, \text{R}_5, \text{R}_7 \text{ CH}_3, \text{R}_6, \text{R}_9 \text{ H}, \text{R}_8 \text{ C}_2\text{H}_5, \text{Y}^\ominus \text{ ClO}_4^\ominus, n = 1; 590;$
 LS-XXI-114 $\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{S}, \text{R}_1 \text{ zusammen mit } \text{R}_2 \text{ sowie } \text{R}_{10} \text{ zusammen mit } \text{R}_{11} -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-, \text{R}_5, \text{R}_8 \text{ C}_2\text{H}_5, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_9 \text{ H}, \text{Y}^\ominus \text{ C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^\ominus, n = 1; 585;$
 LS-XXI-115 $\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{S}, \text{R}_1 \text{ zusammen mit } \text{R}_2 \text{ sowie } \text{R}_{10} \text{ zusammen mit } \text{R}_{11} -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-, \text{R}_5, \text{R}_8 (\text{CH}_2)_3\text{COOH}, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_9 \text{ H}, \text{Y}^\ominus \text{ I}^\ominus, n = 1; 588;$
 LS-XXI-116 $\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{S}, \text{R}_1 \text{ zusammen mit } \text{R}_2 \text{ sowie } \text{R}_{10} \text{ zusammen mit } \text{R}_{11} -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-, \text{R}_5, \text{R}_8 \text{ CH}_3, \text{R}_6, \text{R}_9 \text{ H}, \text{R}_7 \text{ C}_2\text{H}_5, \text{Y}^\ominus \text{ Cl}^\ominus, n = 1; 605;$
 LS-XXI-117 $\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{S}, \text{R}_1 \text{ zusammen mit } \text{R}_2 -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-, \text{R}_{10} \text{ zusammen mit } \text{R}_{11}$

50

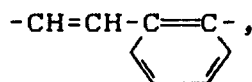
55



5

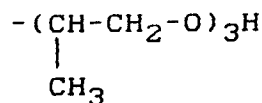
- LS-XXI-118 $\text{R}_5 (\text{CH}_2)_2\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3^\ominus$, $\text{R}_6, \text{R}_9 \text{ H}$, $\text{R}_7, \text{R}_8 \text{ C}_2\text{H}_5$, $n = 0$; 598;
 $\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{S}$, R_1 zusammen mit R_2 sowie R_{10} zusammen mit R_{11} jeweils $-\text{CH}=\text{CH}-$
 $\text{CH}=\text{CH}-$, $\text{R}_5 (\text{CH}_2)_2\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3^\ominus$, $\text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_9 \text{ H}$, $\text{R}_8 (\text{CH}_2)_2\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$, $n = 0$;
 595;
 LS-XXI-119 $\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{S}$, R_1 zusammen mit R_2 sowie R_{10} zusammen mit R_{11} jeweils die restlichen
 Glieder eines 5-Methylbenzthiazols, $\text{R}_5, \text{R}_8 \text{ C}_2\text{H}_5$, $\text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_9 \text{ H}$, $\text{Y}^\ominus \text{I}^\ominus$, $n = 1$; 592;
 LS-XXI-120 $\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{S}$, R_1 zusammen mit R_2 sowie R_{10} zusammen mit R_{11} jeweils $-\text{CH}=\text{CH}-$
 $\text{CH}=\text{CH}-$, $\text{R}_5 \text{ C}_2\text{H}_5$, $\text{R}_6, \text{R}_9 \text{ H}$, $\text{R}_7 \text{ CH}_3$, $\text{R}_8 \text{ CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-SO}_3^\ominus$, $n = 0$; 580;
 15 LS-XXI-121 $\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{S}$, R_1 zusammen mit R_2 sowie R_{10} zusammen mit R_{11} jeweils die restlichen
 Glieder eines 5-Chlorbenzthiazols, $\text{R}_5 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^\ominus$, $\text{R}_6, \text{R}_9 \text{ H}$, $\text{R}_7 \text{ C}_2\text{H}_5$, $\text{R}_8 (\text{CH}_2)\text{-}$
 SO_3H , $n = 0$; 650;
 LS-XXI-122 $\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{S}$, R_1 zusammen mit R_2

20



25

R_{10} zusammen mit R_{11} die restlichen Glieder eines an der OH-Gruppe durch

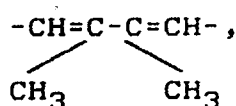


30

substituierten 5-Hydroxybenzthiazols, $\text{R}_5 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^\ominus$, $\text{R}_6, \text{R}_9 \text{ H}$, $\text{R}_7, \text{R}_8 \text{ CH}_3$, $n = 0$;
 600;

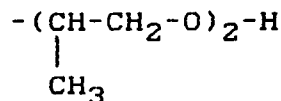
- LS-XXI-123 $\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{S}$, R_1 zusammen mit R_2

35



40

R_{10} zusammen mit R_{11} die restlichen Glieder eines an der OH-Gruppe durch



45

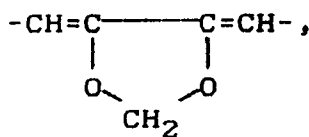
substituierten 5-Hydroxybenzthiazols, $\text{R}_5 (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^\ominus$, $\text{R}_6, \text{R}_9 \text{ H}$, $\text{R}_8 \text{ CH}_3$, $\text{R}_7 \text{ C}_2\text{H}_5$, $n = 0$; 640;

50

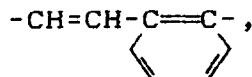
- LS-XXI-124 $\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{S}$, R_1 zusammen mit R_2 sowie R_{10} zusammen mit R_{11} jeweils die restlichen
 Glieder eines 6-Phenoxybenzthiazols, $\text{R}_5, \text{R}_8 \text{ CH}_3$, $\text{R}_6, \text{R}_9 \text{ H}$, $\text{R}_7 \text{ C}_2\text{H}_5$, $\text{Y}^\ominus \text{ClO}_4^\ominus$, $n = 1$;
 585;

- LS-XXI-125 $\text{X}_1 = \text{Se}$, $\text{X}_2 = \text{S}$, R_1 zusammen mit R_2

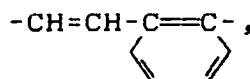
55



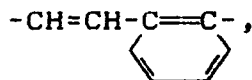
LS-XXI-126 R₁₀ zusammen mit R₁₁ die restlichen Glieder eine 5-Hydroxybenzthiazols, R₅ (CH₂)₃SO₃[−], R₆, R₉ H, R₇ C₂H₅, R₈ CH₃, n = 0; 600;
X₁ = O, X₂ = Se, R₁ zusammen mit R₂



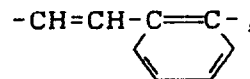
LS-XXI-127 R₁₀ zusammen mit R₁₁ die restlichen Glieder eines 5-Methyl-6-methoxybenzosenazols,
R₅ (CH₂)₃SO₃[−], R₆, R₉ H, R₇, R₈ C₂H₅, n = 0; 620;
X₁ = O, X₂ = S, R₁ zusammen mit R₂



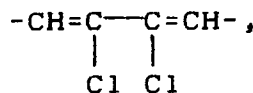
LS-XXI-128 R_{10} zusammen mit R_{11} die restlichen Glieder eines 5-Chlorbenzthiazols, R_5 $(CH_2)_3SO_3^-$, R_6 , R_9 H, R_7 C_2H_5 , R_8 $(CH_2)_3SO_3H$, $n = 0; 610$;
 $X_1 = O$, $X_2 = S$, R_1 zusammen mit R_2



LS-XXI-129 R₁₀ zusammen mit R₁₁ die restlichen Glieder eines 5-Chlorbenzthiazols, R₅ (CH₂)₃SO₃[⊖], R₆, R₉ H, R₇ C₂H₅, R₈ (CH₂)₄SO₃H, n = 0; 610;
X₁, X₂ = Se, R₁ zusammen mit R₂ sowie R₁₀ zusammen mit R₁₁ -CH=CH-CH=CH-, R₅, R₈ C₂H₅, R₆, R₉ H, R₇ CH₃, Y[⊖]ClO₄[⊖], n = 1; 635;
LS-XXI-130 X₁ = S, X₂ = N-C₂H₅, R₁ zusammen mit R₂



R_{10} zusammen mit R_{11}



	R ₅ (CH ₂) ₃ SO ₃ [−] , R ₆ , R ₇ , R ₉ H, R ₈ (CH ₂) ₂ CH(CH ₃)SO ₃ H, n = 0; 620;
LS-XXI-131	X ₁ = O, X ₂ = Se, R ₁ zusammen mit R ₂ die restlichen Glieder eines 5-Methylbenzoxazols, R ₁₀ zusammen mit R ₁₁ die restlichen Glieder eines 5-Methyl-6-methoxybenzsele- nazols, R ₅ (CH ₂) ₃ SO ₃ [−] , R ₆ , R ₉ H, R ₇ , R ₈ C ₂ H ₅ , n = 0; 620;
LS-XXI-132	X ₁ = S, X ₂ = Se, R ₁ zusammen mit R ₂ sowie R ₁₀ zusammen mit R ₁₁ jeweils -CH=CH-CH=CH-, R ₅ (CH ₂) ₂ SO ₂ (CH ₂) ₂ SO ₃ [−] , R ₆ , R ₉ H, R ₇ CH ₃ , R ₈ C ₂ H ₅ , n = 0; 590;
LS-XXII-133	X ₂ = C(CH ₃) ₂ , R ₁ zusammen mit R ₂ sowie R ₁₀ zusammen mit R ₁₁ jeweils -CH=CH-

$\text{CH}=\text{CH}-, \text{R}_5-(\text{CH}_2)_4-\text{SO}_3^\ominus, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_9 \text{ H}, \text{R}_8 \text{ CH}_3, n = 0; 580.$

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

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

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

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

Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird.

15 Die Kuppler enthalten üblicherweise einen Ballastrest, um eine Diffusion innerhalb des Materials, d.h. sowohl innerhalb einer Schicht oder von Schicht zu Schicht, unmöglich zu machen. Anstelle von Kupplern mit einem Ballastrest können auch hochmolekulare Kuppler eingesetzt werden.

Geeignete Farbkuppler bzw. Literaturstellen, in denen solche beschrieben sind, finden sich in Research Disclosure 17 643 (1978), Kapitel VII.

20 Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise in DE-C-1 297 417, DE-A-24 07 569, DE-A-31 48 125, DE-A-32 17 200, DE-A-33 20 079, DE-A-33 24 932, DE-A-33 31 743, DE-A-33 40 376, EP-A-27 284, US-A-4 080 211 beschrieben. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden.

25 Die Einarbeitung der Kuppler oder anderer Verbindungen in Silberhalogenidemulsionsschichten kann in der Weise erfolgen, daß zunächst von der betreffenden Verbindung eine Lösung, eine Dispersion oder eine Emulsion hergestellt und dann der Gießlösung für die betreffende Schicht zugefügt wird. Die Auswahl des geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmittels hängt von der jeweiligen Löslichkeit der Verbindung ab.

Methoden zum Einbringen von in Wasser im wesentlichen unlöslichen Verbindungen durch Mahlverfahren sind beispielsweise in DE-A 26 09 741 und DE-A 26 09 742 beschrieben.

Hydrophobe Verbindungen können auch unter Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln, sogenannten Ölbildnern, in die Gießlösung eingebracht werden. Entsprechende Methoden sind beispielsweise in US-A 2 322 027, US-A 2 801 170, US-A 2 801 171 und EP-A 0 043 037 beschrieben.

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

Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Gießlösung eingebracht werden. Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A 25 41 230, DE-A 25 41 274, DE-A 28 35 856, EP-A 0 014 921, EP-A 0 069 671, EP-A 0 130 115, US-A 4 291 113.

40 Die diffusionsfeste Einlagerung anionischer wasserlöslicher Verbindungen (z.B. von Farbstoffen) kann auch mit Hilfe von kationischen Polymeren, sogenannten Beizenpolymeren erfolgen.

Geeignete Ölbildner sind z.B. Phthalsäurealkylester, Phosphonsäureester, Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoesäureester, Amide, Fettsäureester, Trimesinsäureester, Alkohole, Phenole, Anilinderivate und Kohlenwasserstoffe.

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

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

55 UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen einerseits die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch UV-reiches Tageslicht schützen und andererseits als Filterfarbstoffe das UV-Licht im Tageslicht bei der Belichtung absorbieren und so die Farbwiedergabe eines Films verbessern. Üblicherweise werden für die beiden Aufgaben Verbindungen unterschiedlicher Struktur eingesetzt. Beispiele sind arylsubstituierte Benzotriazolverbindungen (US-A 3 533 794), 4-Thiazolidonverbindungen (US-A 3 314 794 und 3 352 681),

Benzophenonverbindungen (JP-A 2784/71), Zimtsäureesterverbindungen (US-A 3 705 805 und 3 707 375), Butadienverbindungen (US-A 4 045 229) oder Benzoxazolverbindungen (US-A 3 700 455).

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

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

Geeignete Weißtöner sind z.B. in Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel V, in US-A 2 632
10 701, 3 269 840 und in GB-A 852 075 und 1 319 763 beschrieben.

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

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

Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiens (Research Disclosure 17 643/1978, Kapitel VII) können den folgenden chemischen Stoffklassen angehören: Hydrochinone, 6-Hydroxychromane, 5-Hydroxycumarane, Spirochromane, Spiroindane, p-Alkoxyphenole, sterische gehinderte Phenole, Gallussäurederivate, Methylendioxybenzole, Aminophenole, sterisch gehinderte Amine, Derivate mit veresterten oder verätherten phenolischen Hydroxylgruppen, Metallkomplexe.
25

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

Die Schichten des fotografischen Materials können mit den üblichen Härtungsmitteln gehärtet werden. Geeignete Härtungsmittel sind z.B. Formaldehyd, Glutaraldehyd und ähnliche Aldehydverbindungen, Diacetyl, Cyclopentadion und ähnliche Ketonverbindungen, Bis-(2-chlorethylharnstoff), 2-Hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die reaktives Halogen enthalten (US-A 3 288 775, US-A 2 732 303, GB-A 974 723 und GB-A 1 167 207) Divinylsulfonverbindungen, 5-Acetyl-1,3-diacrylhexahydro-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die eine reaktive Olefinbindung enthalten (US-A 3 635 718, US-A 3 232 763 und
40 GB-A 994 869); N-Hydroxymethylphthalimid und andere N-Methylolverbindungen (US-A 2 732 316 und US-A 2 586 168); Isocyanate (US-A 3 103 437); Aziridinverbindungen (US-A 3 017 280 und US-A 2 983 611); Säurederivate (US-A 2 725 294 und US-A 2 725 295); Verbindungen vom Carbodiimidtyp (US-A 3 100 704); Carbamoylpyridiniumsalze (DE-A 22 25 230 und DE-A 24 39 551); Carbamoyloxypyridiniumverbindungen (DE-A 24 08 814); Verbindungen mit einer Phosphor-Halogen-Bindung (JP-A 113 929/83); N-Carbonyloximid-Verbindungen (JP-A 43353/81); N-Sulfonyloximido-Verbindungen (US-A 4 111 926), Dihydrochinolinverbindungen (US-A 4 013 468), 2-Sulfonyloxypyridiniumsalze (JP-A 110 762/81), Formamidiniumsalze (EP-A 0 162 308), Verbindungen mit zwei oder mehr N-Acyloximino-Gruppen (US-A 4 052 373), Epoxyverbindungen (US-A 3 091 537), Verbindungen vom Isoxazoltyp (US-A 3 321 313 und US-A 3 543 292); Halogencarboxyaldehyde, wie Mucocochlorsäure; Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Di-chlordioxan; und anorganische
45 Härter, wie Chromalaun und Zirkonsulfat.

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

Unter den aufgeführten Klassen gibt es langsam wirkende und schnell wirkende Härtungsmittel sowie
55 sogenannte Soforthärter, die besonders vorteilhaft sind. Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beguß, spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes

auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Naßschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wäßrigen Verarbeitung des Films verstanden (Photogr. Sci., Eng. 8 (1964), 275; Photogr. Sci. Eng. (1972), 449).

Bei diesen mit Gelatine sehr schnell reagierenden Härtungsmitteln handelt es sich z.B. um Carbamoylpyridiniumsalze, die mit freien Carboxylgruppen der Gelatine zu reagieren vermögen, so daß letztere mit freien Aminogruppen der Gelatine unter Ausbildung von Peptidbindungen und Vernetzung der Gelatine reagieren.

Es gibt diffusionsfähige Härtungsmittel, die auf alle Schichten innerhalb eines Schichtverbandes in gleicher Weise härtend wirken. Es gibt aber auch schichtbegrenzt wirkende, nicht diffundierende, niedermolekulare und hochmolekulare Härter. Mit ihnen kann man einzelnen Schichten, z.B. die Schutzschicht besonders stark vernetzen. Dies ist wichtig, wenn man die Silberhalogenid-Schicht wegen der Silberdeckkrafterhöhung wenig härtet und mit der Schutzschicht die mechanischen Eigenschaften verbessern muß (EP-A 0 114 699).

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

Nach der Farbentwicklung kann ein saures Stopfbad oder eine Wässerung folgen. Überlicherweise wird das Material nach der Farbentwicklung gebleicht und fixiert. Als Bleichmittel können z.B. Fe (III)-Salze und Fe (III)-Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Eisen-(III)-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B. von Ethylendiamintetraessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Alanindiessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintrisessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate und Peroxide, z.B. Wasserstoffperoxid.

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

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

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

Das erfindungsgemäße farbfotografische Material kann auch einer Umkehrentwicklung unterworfen werden. Dabei gehen der Farbentwicklung eine Erstentwicklung mit einem Entwickler, der mit den Kupplern keinen Farbstoff bildet, und eine diffuse Zweitbelichtung oder eine chemische Verschleierung voraus.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Material jedoch um ein Colornegativmaterial, insbesondere Colornegativpapier oder Displaymaterial.

45 Beispiele

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, welches für einen Schnellverarbeitungsprozeß geeignet ist, wurde hergestellt, indem auf ein beidseitig mit Polyethylen beschichtetes Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge auftragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

Beispiel 1

Schichtaufbau 1

55

1. Schicht (Substratschicht)
0,2 g Gelatine

2. Schicht (blauempfindliche Schicht)

blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,78 μm) aus 0,50 g AgNO_3 , Sensibilisierungsmaximum 480 nm mit

1,38 g Gelatine

0,60 g Gelbkuppler Y-1

0,48 g Trikresylphosphat (TKP)

3. Schicht (Zwischenschicht)

1,18 g Gelatine

0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,08 g Dibutylphthalat (DBP)

4. Schicht (grünempfindliche Schicht)

grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,37 μm) aus 0,40 g AgNO_3 , Sensibilisierungsmaximum 550 nm mit

1,02 g Gelatine

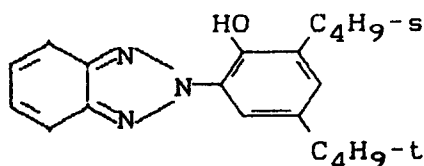
0,37 g Purpurkuppler M-1

0,40 g DBP

5. Schicht (Zwischenschicht)

1,20 g Gelatine

0,66 g UV-Absorber der Formel



0,052 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,36 g TKP

6. Schicht (rotempfindliche Schicht)

rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,35 μm) aus 0,28 g AgNO_3 , Sensibilisierungsmaximum 708 nm mit

0,84 g Gelatine

0,39 g Blaugrünkuppler C-1

0,39 g TKP

7. Schicht (UV-Schutzschicht)

0,65 g Gelatine

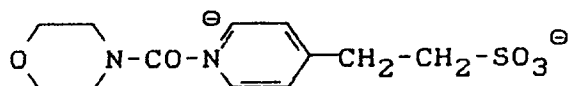
0,21 g UV-Absorber wie in 5. Schicht

0,11 g TKP

8. Schicht (Schutzschicht)

0,65 g Gelatine

0,39 g Härtungsmittel der Formel



Beispiel 2 (Vergleich)

Es wurde ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial hergestellt, das sich von Beispiel 1 dadurch unterscheidet, daß die roteempfindliche Emulsion in Schicht 6 zusätzlich mit GS 1 (50 $\mu\text{mol/mol}$ Ag) grünsensibilisiert wurde.

Beispiel 3 (Vergleich)

Es wurde ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial hergestellt, das sich vom im Beispiel 1 beschriebenen dadurch unterscheidet, daß die Schicht 6 zusätzliche mit 100 µmol/mol Ag BS-1 blausensibilisiert wurde.

Beispiel 4 (Erfindung)

Es wurde ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial hergestellt, das sich von Beispiel 1 dadurch unterscheidet, daß die rotempfindliche, einen Blaugrünkuppler enthaltende Schicht eine zusätzliche Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,4 µm) aus 0,1 g AgNO₃ enthält, die mit LS-IV-53 (20 µmol/mol Ag) lückensensibilisiert wurde.

Beispiel 5 (Erfindung)

Es wurde ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial hergestellt, das sich von Beispiel 1 dadurch unterscheidet, daß die rotempfindliche Emulsion zusätzlich mit LS-I-1 (100 µmol/mol Ag) lückensensibilisiert wurde.

Beispiel 6 (Erfindung)

Es wurde ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial hergestellt, das sich von Beispiel 1 dadurch unterscheidet, daß die blauempfindliche Emulsion zusätzlich mit LS-XXI-106 (100 µmol/mol Ag) lückensensibilisiert wurde.

Die Materialien wurden den folgenden Belichtungen a), b), c) oder d) unterworfen und im angegebenen Prozeß verarbeitet.

Belichtung

- a) durch einen Stufenkeil mit Filter, der durchlässig für grünes Licht ist.
- b) durch einen Stufenkeil mit Filter, der durchlässig für blaues Licht ist.
- c) durch einen Stufenkeil mit einem Filter, der durchlässig für blaues und grünes Licht ist und einen zusätzlichen Purpur- und Gelb-Filter, so daß auf dem verarbeiteten Material über den gesamten Dichtebereich ein klares Rot entsteht.
- d) durch einen Stufenkeil mit einem Filter, der für rotes und grünes Licht durchlässig ist und einem Purpurfilter um ein klares Blau zu erzeugen.

Danach wird

- a) die Zahl der erkennbaren Stufen und
- b) bei Dichte 2,0 in Purpur (PP) oder Gelb (GB) der prozentuale Anteil von Blaugrün (BG) bestimmt (= Nebendichte, ND); $ND_{BG} = [(D_{BG} \text{ bei } D_{PP} = 2,0) / D_{PP} = 2,0] \cdot 100$.

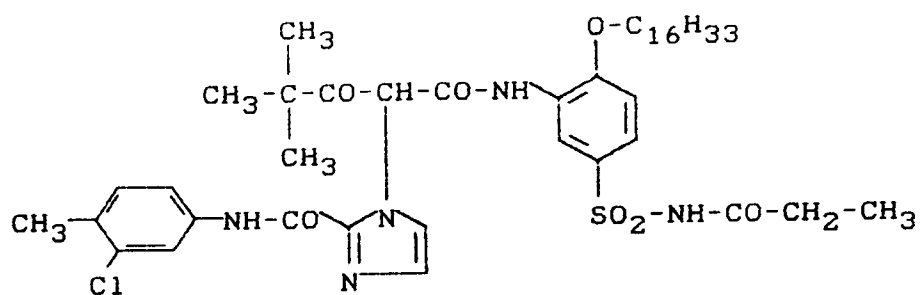
Ergebnis:

5		Material	Belichtung	Zahl der Stufen	[%] ND _{BG}	
		1	a	15	10,0	Vergleich
		1	b	15	3,0	Vergleich
		1	c	16	-	Vergleich
		1	d	16	-	Vergleich
10		2	a	17	13,5	Vergleich
		2	c	17	-	Vergleich
		3	b	16	8,0	Vergleich
		3	c	17	-	Vergleich
		4	a	17	10,2	Erfindung
15		4	b	16	3,0	Erfindung
		4	c	21	-	Erfindung
		5	a	17	10,0	Erfindung
		5	b	15	3,2	Erfindung
		5	c	21	-	Erfindung
20		6	a	17	10,3	Erfindung
		6	d	20	-	Erfindung

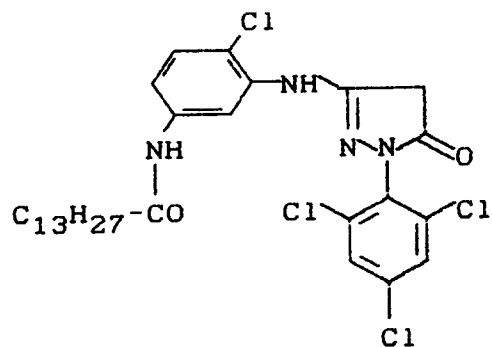
Die Beispiele belegen, daß durch die Erfindung eine höhere Zahl entwickelbarer Stufen und eine bessere Detailzeichnung bei der wichtigen Rotwiedergabe (Belichtung c)) erhalten wird ohne die sonst gleichzeitig auftretende Entsättigung der Farben Purpur (Belichtung a)) oder Gelb (Belichtung b)) wie im Vergleichsmaterial 2 oder 3.

Vergleichsproben und Material gemäß der Erfindung wurden mit einem Farbnegativ (Bildmotiv) belichtet und im angegebenen Prozeß verarbeitet. Das Material gemäß der Erfindung zeigt eine signifikant bessere Durchzeichnung im Bereich hoher Rot-Dichten als die Vergleichsproben der Beispiele 1, 2 und 3, eine geringere Farbverfälschung bei hohen Purpurdichten als die Vergleichsprobe nach Beispiel 2 sowie eine geringere Farbverfälschung bei hohen Gelbdichten als die Vergleichsprobe von Beispiel 3.

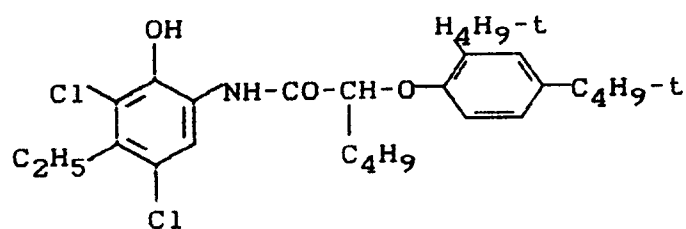
Y-1



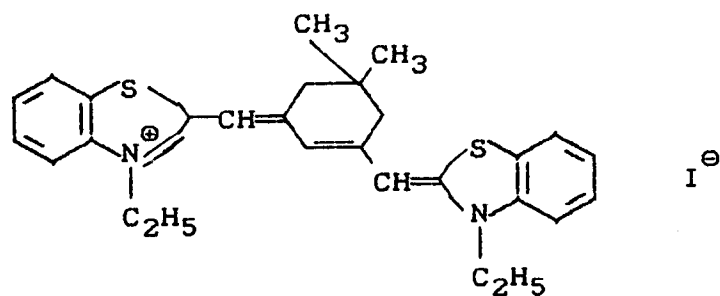
M-1



C-1

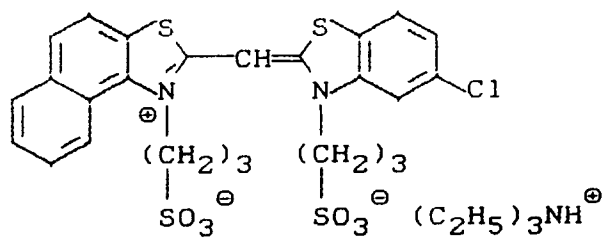


RS-1



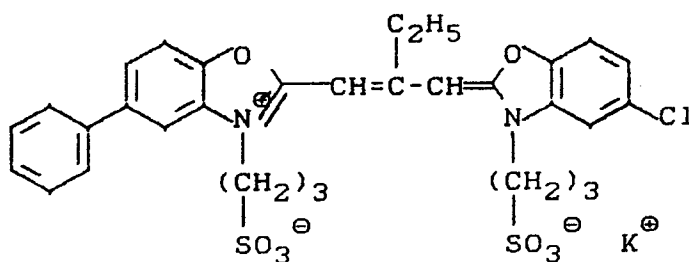
Sensibilisierungsmaximum: 708 nm

BS-1



Sensibilisierungsmaximum: 480 nm

GS - 1



Sensibilisierungsmaximum: 550 nm

a) Farbentwickler - 45 s - 35 ° C

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

auffüllen mit Wasser auf 1.000 ml; pH 10,2

b) Bleichfixierbad - 45 s - 35 ° C

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

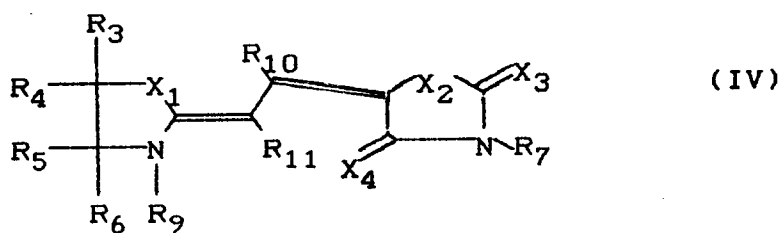
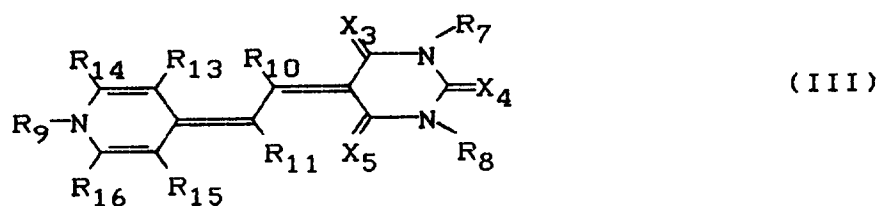
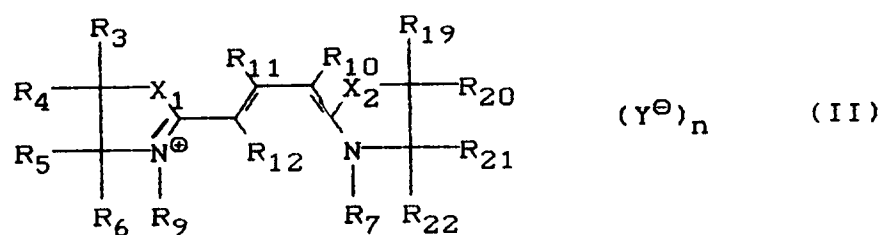
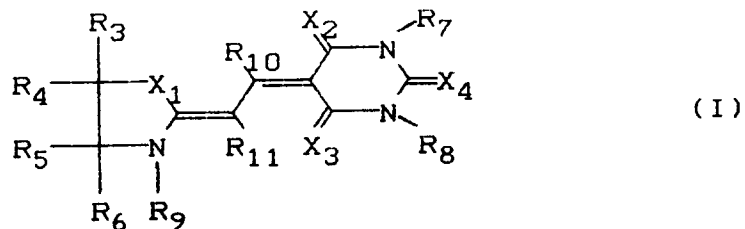
auffüllen mit Wasser auf 1.000 ml; pH 5,5

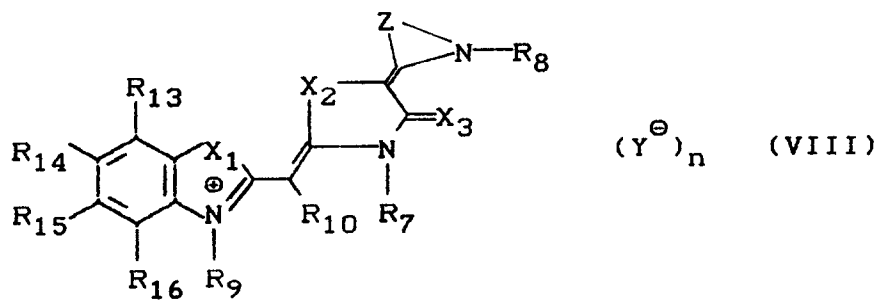
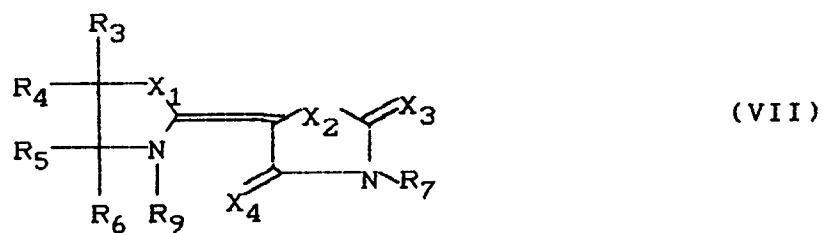
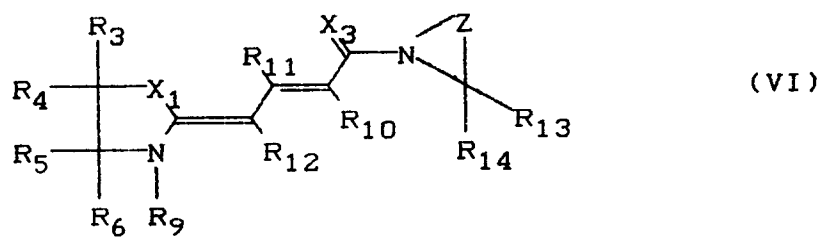
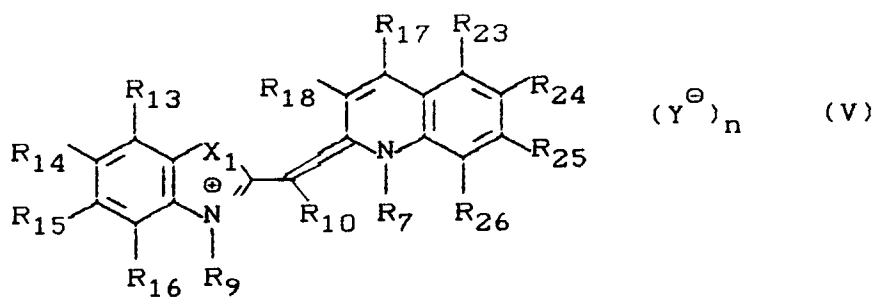
c) Wässern - 2 min - 33 ° CD) Trocknen**Patentansprüche**

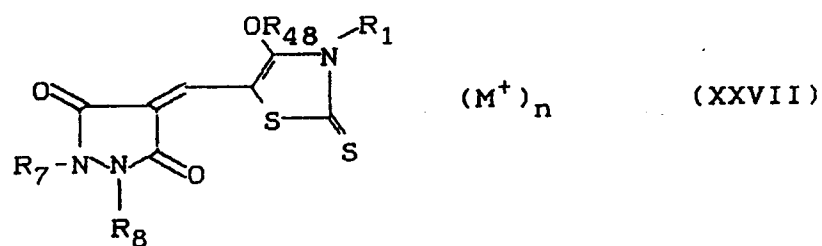
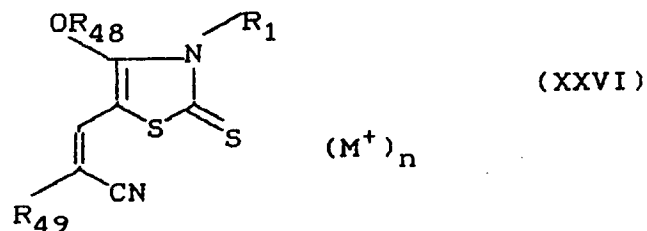
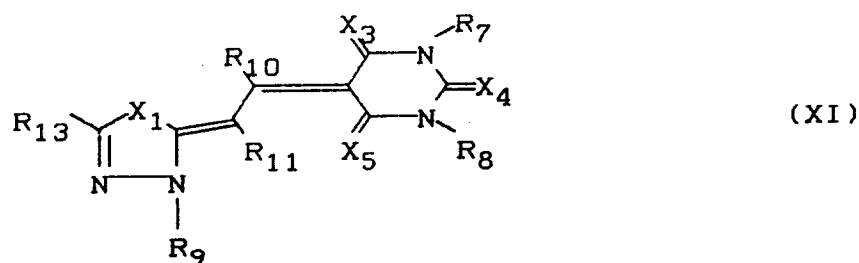
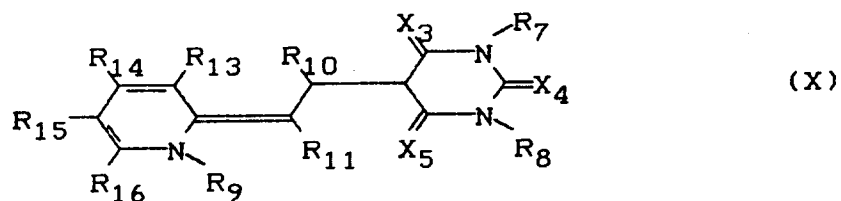
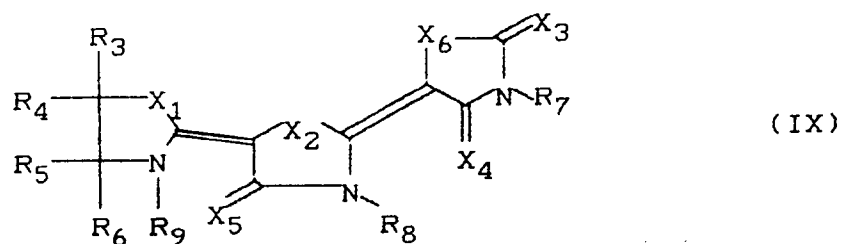
1. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit wenigstens einer einen Rotsensibilisator enthaltenden blaugrünkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens einer einen Grünsensibilisator enthaltenden, purpurkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer einen Blausensibilisator enthaltenden, gelbkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschicht auf einem Träger, dadurch gekennzeichnet, daß die wenigstens eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen weiteren Spektralsensibilisator (Lückensensibilisator) enthält, dessen Sensibilisierungsmaximum zwischen den Sensibilisierungsmaxima der rot- und grünempfindlichen und/oder die wenigstens eine rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen weiteren Spektralsensibilisator enthält, dessen Sensibilisierungsmaximum zwischen den Sensibilisierungsmaxima der grün- und blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht liegt.
2. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sensibilisierungsmaximum des Lückensensibilisators um wenigstens 15 nm von den Absorptionsmaxima der Grün- oder Blausensibilisatoren und wenigstens 30 nm vom Absorptionsmaximum des Rotsensibilisators

tors entfernt ist.

3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Lückensensibilisator einer der Formel I bis XI, XXVI und XXVII







entspricht,
worin

$X_1 - X_6$

R_1

R_2

$R_3, R_4, R_5, R_6, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}$

O, NR_1 , S, Se, Te, $P(R_1)$, $P(R_1)_3$, CH_2 , CHR_2 , C-
(R_2)₂

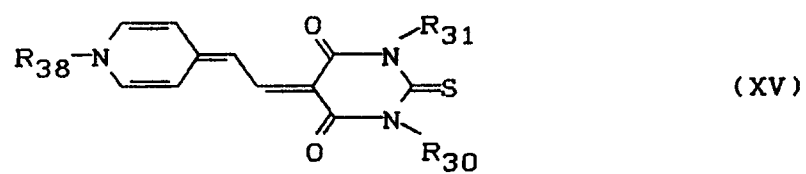
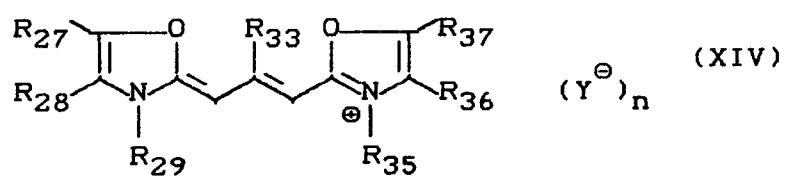
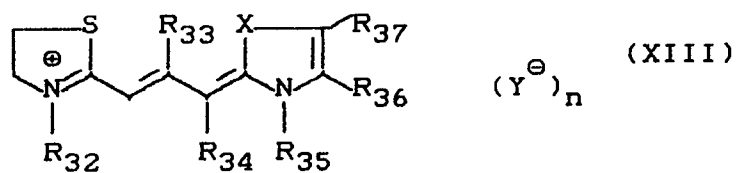
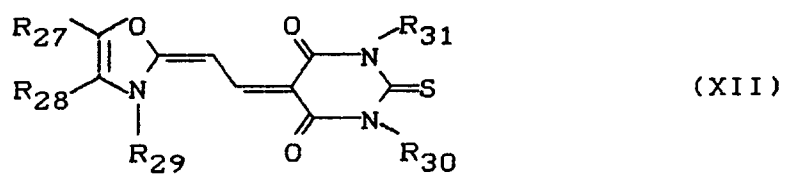
Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Sulfoalkyl,
Carboxyalkyl, Aryl, insbesondere Phenyl

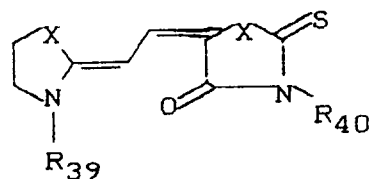
Aryl, insbesondere Phenyl, Alkyl, insbesondere
mit 1 bis 5 C-Atomen, CN

Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Aryloxy, Cyan,
Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Alkoxycarbonyl, Ary-
loxycarbonyl, Acylaminosulfonyl, Aminosulfonyl,
Alkylaminosulfonyl, Dialkylaminosulfonyl, Aryla-

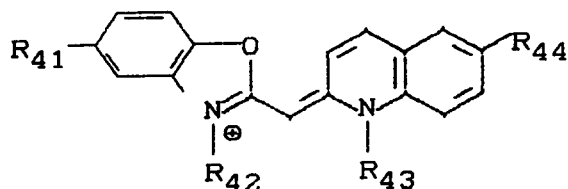
		minosulfonyl, Diarylamino-sulfonyl, Aryl, Arylmercapto, Alkylmercapto oder Alkyl oder
		R ₃ und R ₆ bzw. R ₁₉ und R ₂₂ zusammen
5		eine π -Bindung
		R ₄ und R ₅ bzw. R ₂₀ und R ₂₁ zusammen
		einen 3 bis 12-gliedrigen Ring, der Heteroatome
		und Mehrfachbindungen enthalten kann,
10	R ₇ , R ₈ , R ₉	R ₄ und R ₅ bzw. R ₂₀ und R ₂₁ zusammen
		einen 3 bis 12-gliedrigen Ring, der Heteroatome
		und Mehrfachbindungen enthalten kann,
	R ₁₀ , R ₁₁ , R ₁₂	Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Sulfoalkyl,
		Carboxyalkyl oder Aryl
15	R ₁₃ , R ₁₄ , R ₁₅ , R ₁₆ , R ₁₇ , R ₁₈ , R ₂₃ , R ₂₄ , R ₂₅ , R ₂₆	Wasserstoff, Halogen, Cyan, Aryl, Aryloxy, Arylmercapto, Alkyl, Alkoxy oder Alkylmercapto
		Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Cyan, Hydroxy,
		Sulfo, Carb-oxy, Alkoxycarbonyl, Aryloxycarbo-
		nyl, Acylaminosulfonyl, Aminosulfonyl, Alkylami-
		nosulfonyl, Arylamino-sulfonyl, Diarylamino-sulfo-
		nyl, Aryl, Aryloxy, Arylmercapto, Alkyl oder Al-
20	R ₄₈	kylmercapto,
		Wasserstoff, Alkyl, Sulfoalkyl, Carboxyalkyl, Acyl
	R ₄₉	oder eine negative Ladung,
	Z	-CN, -CON(R ₁) ₂ oder -SO ₂ R ₁ ,
25		die restlichen Glieder eines 3 bis 12-gliedrigen
		Ringes, der Heteroatome und Doppelbindungen
		enthalten kann,
	M [®]	ein Kation,
	Y [®]	ein Anion und
	n	0 oder 1
30	bedeuten.	

4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Lückensensibilisator einen der Formeln XII bis XIX

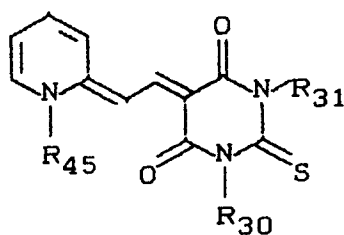




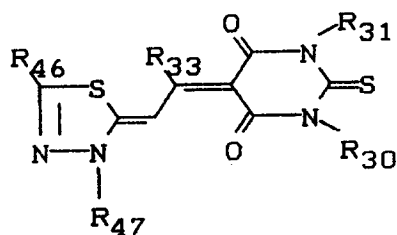
(XVI)



(XVII)

 $(Y^{\ominus})_n$ 

(XVIII)



(XIX)

entspricht, worin

X

R₂₇, R₂₈R₂₉, R₃₂, R₃₅, R₃₈, R₃₉, R₄₀, R₄₂, R₄₃, R₄₅, R₄₇
R₃₀, R₃₁R₃₃R₃₄R₃₆, R₃₇R₄₁R₄₄R₄₆

bedeuten.

O, S, Se, NR₁,H, CH₃, Phenyl, 2-Furyl, Cl, Methoxycarbonyl,
Ethoxycarbonyl,

Methyl, Ethyl, Sulfoalkyl, Carboxyalkyl,

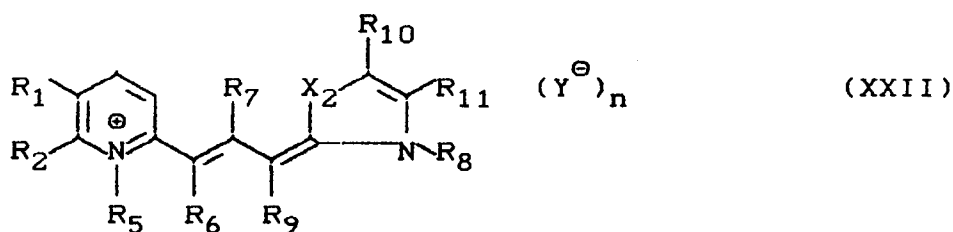
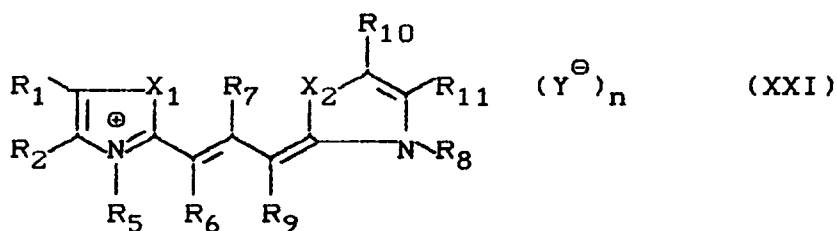
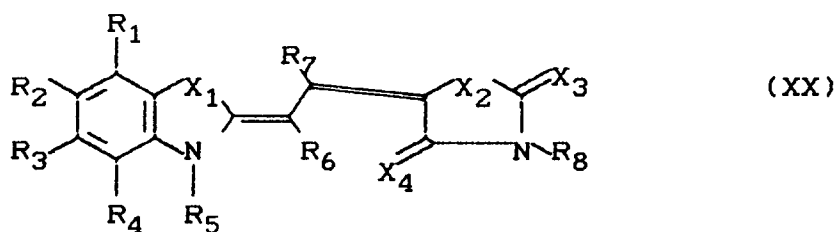
Wasserstoff oder R₂₉,

Wasserstoff, Methyl, Ethyl,

H, CN,

H, CH₃, C₂H₅, Phenyl, Ethoxy, Morpholinocar-
bonyl, 1-Hydroxyisopropyl, Cl, Methoxycarbonyl,
Ethoxycarbonyl,H, Cl, CH₃, OH, OCH₃, Phenyl,H, OCH₃,H, CH₃, SCH₃, Cl, Phenyl,

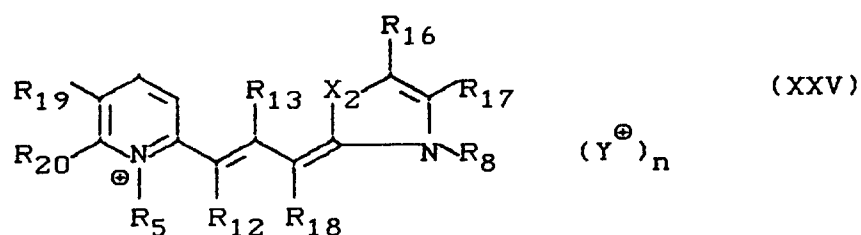
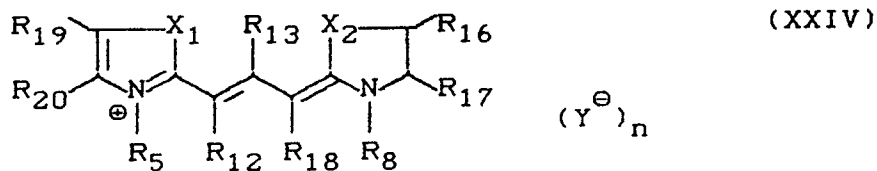
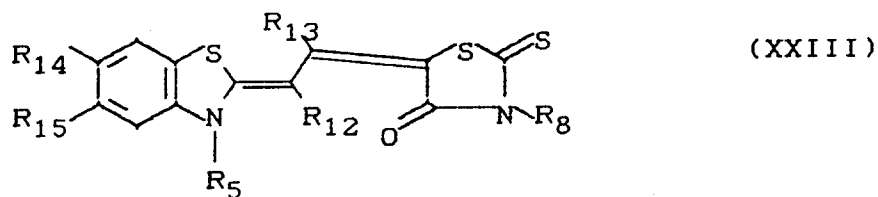
5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Lücken-
sensibilisator einer der Formeln XX bis XXII



entspricht, worin

- 30
- $R_1, R_2, R_3, R_4, R_{10}, R_{11}$ Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Aryloxy, Cyan, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Alkoxycarbonyl, Aryloxycarbonyl, Acylamino sulfonyl, Aminosulfonyl, Alkylaminosulfonyl, Dialkylaminosulfonyl, Arylamino sulfonyl, Diarylamino sulfonyl, Aryl, Arylmercapto, Alkylmercapto oder Alkyl oder
- 35
- R_1 und R_2 zusammen, bzw. R_2 und R_3 , bzw. R_3 und R_4 zusammen, bzw. R_{10} und R_{11} zusammen einen aromatischen oder heteroaromatischen 3 bis 12-gliedrigen Ring, insbesondere einen anellierten Benzo- oder Naphthoring,
- 40
- R_5, R_8 Aryl, Alkyl, gegebenenfalls durch OH substituiertes Sulfoalkyl, Carboxyalkyl,
- R_6, R_7, R_9 Wasserstoff, Halogen, Cyan, Aryl, Arylmercapto, Aryloxy, Alkyl, Alkylmercapto oder Alkoxy,
- X_1, X_2, X_3, X_4 O, NR, S, Se, Te, PR, PR₃, CH₂, CH-Alkyl, C(Alkyl)₂, CH Aryl, C(Aryl)₂,
- $Y^\ominus$ ein Anion und
- n 0 oder 1 bedeuten.
- 45

6. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Lückensensibilisator einer der Formeln XXIII bis XXV entspricht,
- 50
- 55



25 worin

R_{12}, R_{13}, R_{18} H oder CH_3 ,

R_{14}, R_{15} H, CH_3 , Cl oder Phenyl,

$R_{16}, R_{17}, R_{19}, R_{20}$ H, CH_3 , Cl, Phenyl oder

R_{16} zusammen mit R_{17} bzw. R_{19} zusammen mit

30 R_{20} die restlichen Glieder eines gegebenenfalls substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Ringes bedeuten

und R_5, R_8, X_1 und X_2 die in Anspruch 5 angegebene Bedeutung haben.

- 35 7. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Lückensensibilisator der Formel I bis XI, XXVI, XXVII, XII bis XIX, XX bis XXII und XXIII bis XXV gemäß Anspruch 3 bis 6, nach der chemischen Reifung der Emulsion zugesetzt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 0102

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
Y	EP-A-0 368 271 (FUJI) * Seite 3, Zeile 45 - Zeile 49 * * Seite 9, Zeile 17 - Zeile 18; Anspruch 24 *	1-7	G03C7/30 G03C1/12
Y	EP-A-0 409 019 (AGFA-GEVAERT) * Seite 12, Zeile 1 - Zeile 10; Ansprüche 1-6; Abbildungen 3A, 3B, 4 *	1-7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 1. März 1994	Prüfer Magrizos, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	