

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 631 184 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94108788.4**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **G03C 7/392**

22 Anmeldetag: **08.06.94**

30 Priorität: **21.06.93 DE 4320444**

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

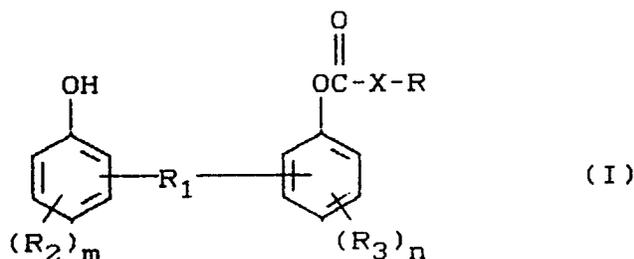
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**28.12.94 Patentblatt 94/52**

72 Erfinder: **Weber, Beate, Dr.**  
**Johannisberg 16**  
**D-42799 Leichlingen (DE)**  
Erfinder: **Hagemann, Jörg, Dr.**  
**Augustastrasse 7**  
**D-51065 Köln (DE)**  
Erfinder: **Geiger, Markus, Dr.**  
**Sperberstrasse 14**  
**D-40764 Langenfeld (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB NL**

54 **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

57 Ein farbfotografisches Material, das in wenigstens einer Schicht eine Verbindung der Formel (I)



enthält, worin

- X            -NH-, -NR- oder -O-,  
R            Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl,  
R<sub>1</sub>          eine chemische Bindung oder ein zweitwertiges Brückenglied,  
R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub>   Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aryloxy, oder zwei Reste R<sub>2</sub> bzw. R<sub>3</sub> die restlichen Atome eines mit dem Phenylrest kondensierten Benzolringes und  
m und n    0 bis 3 bedeuten, wobei alle Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aryl- und Aryloxyreste weitersubstituiert sein können und in jedem der beiden Phenylreste ein Rest R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> oder R<sub>3</sub> paraständig zum Sauerstoffatom ist, zeichnet sich nach der Verarbeitung durch verbesserte Farbstoffstabilität aus.

EP 0 631 184 A1

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einer verbesserten Farbstoffstabilität.

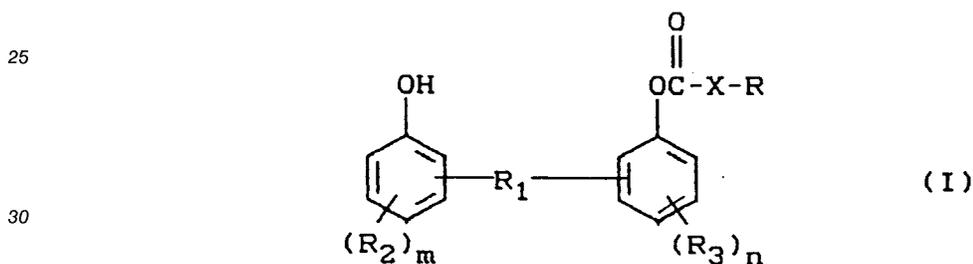
Farbfotografische Materialien enthalten üblicherweise wenigstens einen Gelbkuppler, wenigstens einen Purpurkuppler und wenigstens einen Blaugrünkuppler, aus denen durch Belichtung und Entwicklung die entsprechenden Farbstoffe entstehen. Diese Farbstoffe, insbesondere die Farbstoffe, die dem Licht ständig ausgesetzt sind, sollen eine hohe Farbstabilität aufweisen, wobei besonderer Wert darauf gelegt wird, daß die Farbstabilität von allen drei Farben möglichst gleich gut ist, damit bei einem geringfügigen Verblässen keine Farbverfälschung eintritt.

Insbesondere gelbe Farbstoffe, die aus Kupplern mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung erzeugt werden, bedürfen sowohl der Stabilisierung gegen Licht als auch gegen das Verblässen im Dunkeln (dark-fading).

In US 3 700 455 wird bereits der Vorschlag gemacht, diese Aufgabe mit Bisphenolverbindungen als Stabilisatoren zu lösen. Der damit erzielte Effekt ist allerdings noch nicht ausreichend.

Es wurde jetzt überraschend gefunden, daß ganz bestimmte Bisphenole diese Aufgabe weit besser lösen können.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Material, das auf einem Träger wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine grünempfindliche, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine rot empfindliche, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht sowie übliche nicht-lichtempfindliche Schichten enthält, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Schicht eine Verbindung der Formel (I)

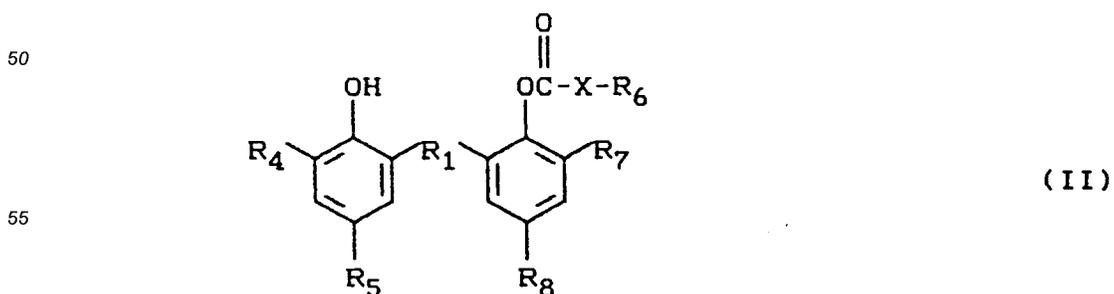


enthält, worin

- 35 X -NH-, -NR- oder -O-,  
 R Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl,  
 R<sub>1</sub> eine chemische Bindung oder ein zweiwertiges Brückenglied,  
 R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aryloxy, oder zwei Reste R<sub>2</sub> bzw. R<sub>3</sub> die  
 40 restlichen Atome eines mit dem Phenylrest kondensierten Benzolringes und  
 m und n 0 bis 3 bedeuten, wobei alle Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aryl- und Aryloxyreste  
 weitersubstituiert sein können und in jedem der beiden Phenylreste ein Rest R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> oder  
 R<sub>3</sub> para-ständig zum Sauerstoffatom ist.

Geeignete Brückenglieder R<sub>1</sub> sind z.B. Alkylen-, Alkyliden- oder Sulfonylgruppen sowie Heteroatome wie O und S. Beispiele für R sind Methyl, Ethyl, Propyl, tert.-Butyl, n-Butyl, Cyclohexyl, Dodecyl, Hexadecyl und Benzyl.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind solche der Formel (II)



worin

X -NH, -O- oder -NR-

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> Alkyl oder Aryl,

R<sub>6</sub> Alkyl, Cyclohexyl, Acryloxyethyl oder Methacryloxyethyl bedeuten.

5 R und R<sub>1</sub> die vorstehend angegebene Bedeutung haben und die Alkyl- und Arylreste weitersubstituiert sein können.

Geeignete Verbindungen der Formel I sind:

10

15

20

25

30

35

40

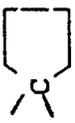
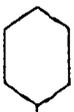
45

50

55

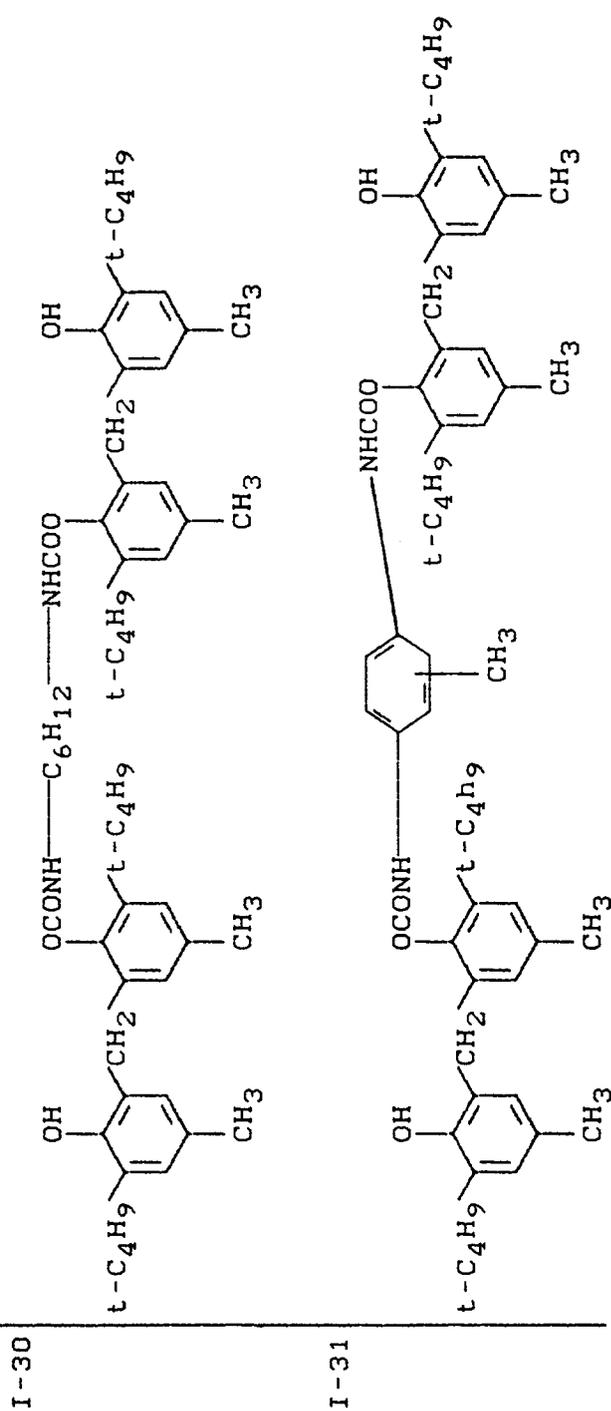
Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>4</sub> /R <sub>7</sub>	R <sub>5</sub> /R <sub>8</sub>	X	R <sub>6</sub>
I-1	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NH	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
I-2	CH <sub>2</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	NH	Cyclohexyl
I-3	CH <sub>2</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	NH	Phenyl
I-4	CH <sub>2</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	NH	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
I-5	CH <sub>2</sub>	Cyclohexyl	CH <sub>3</sub>	NH	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
I-6	CH <sub>2</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	NH	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>
I-7	CH <sub>2</sub>	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	NH	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCOCH=CH <sub>2</sub>
I-8	CH <sub>2</sub>	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	NH	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
I-9	CH <sub>2</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NH	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
I-10	CH(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	NH	Phenyl
I-11	CH <sub>2</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NH	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
I-12	CH(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	Cyclohexyl	CH <sub>3</sub>	NH	Cyclohexyl
I-13	CH(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	NH	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCOCH=CH <sub>2</sub>
I-14	CH <sub>2</sub>	Cyclohexyl	CH <sub>3</sub>	NH	Cyclohexyl

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>4</sub> /R <sub>7</sub>	R <sub>5</sub> /R <sub>8</sub>	X	R <sub>6</sub>
I-15	CH <sub>2</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> )	Phenyl
I-16	CH(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
I-17	CH <sub>2</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	N(CH <sub>3</sub> )	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>
I-18		t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
I-19	CH <sub>2</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
I-20	CH <sub>2</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>
I-21	CH <sub>2</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
I-22	CH <sub>2</sub>	1-Methyl-cyclohexyl	CH <sub>3</sub>	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
I-23	CH <sub>2</sub>	Cyclohexyl	CH <sub>3</sub>	O	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
I-24	CH- 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>
I-25	CH(iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

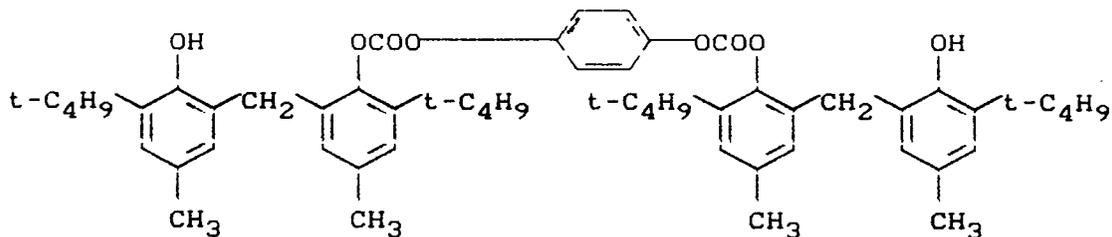
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>4</sub> /R <sub>7</sub>	R <sub>5</sub> /R <sub>8</sub>	X	R <sub>6</sub>
I-26	CH(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>
I-27	S	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	O	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>
I-28	S	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
I-29	O	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	NH	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>



I-32

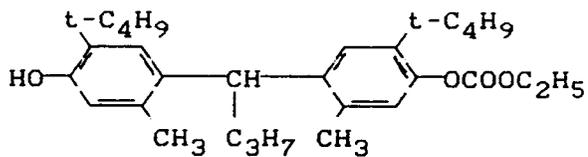
5



10

I-33

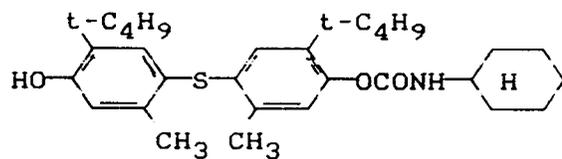
15



20

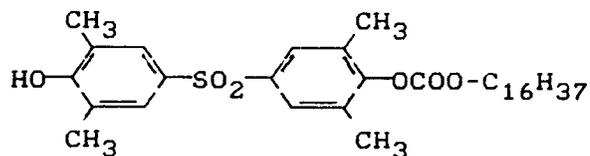
I-34

25



30

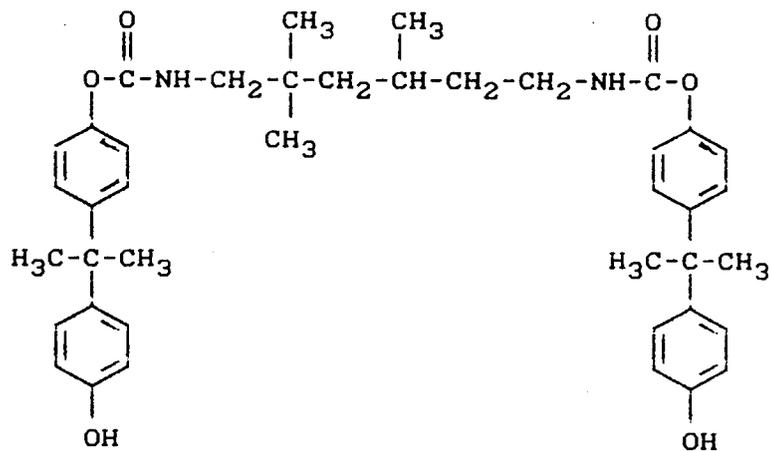
I-35



35

I-36

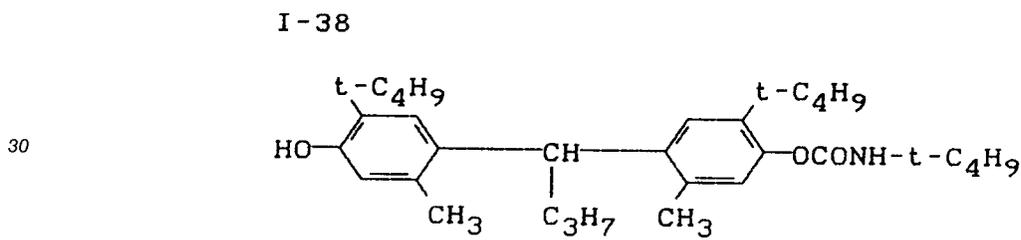
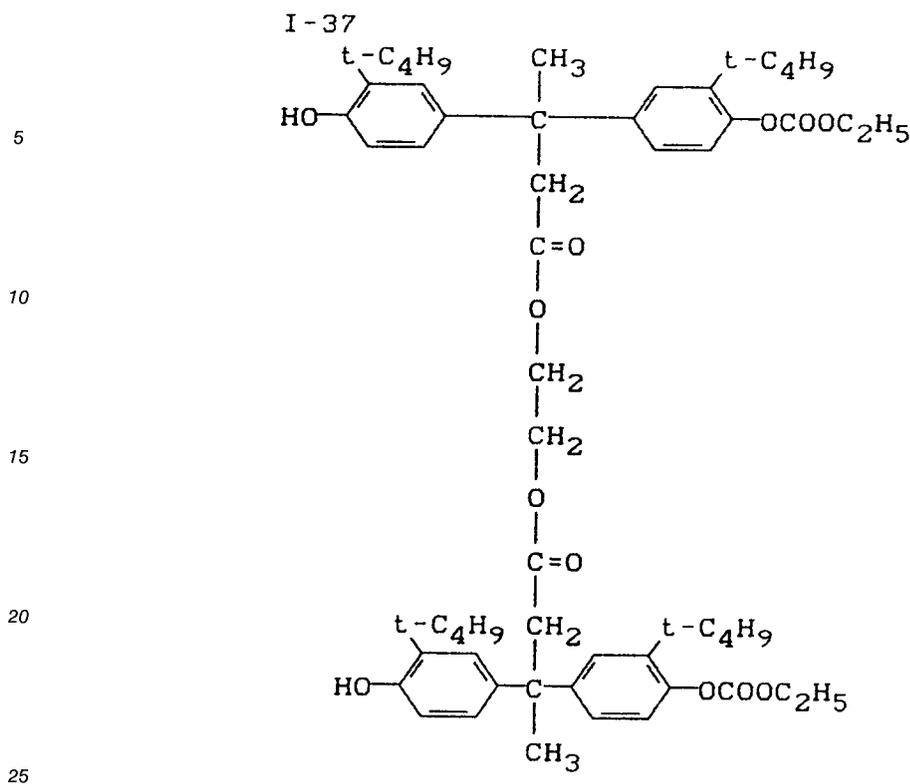
40



45

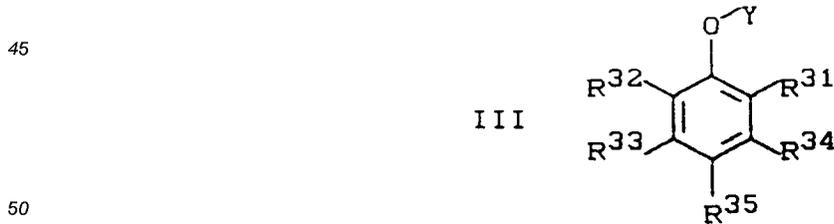
50

55



35 Die Verbindungen werden vorzugsweise in einer farbkupplerhaltigen Schicht in einer Menge von 0,1 bis 2 Mol/Mol Farbkuppler, insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 0,5 Mol/Mol Farbkuppler eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Verbindungen der Formeln I bzw. II in Kombination mit anderen Farbstoffstabilisatoren eingesetzt, wobei als weitere Farbstoffstabilisatoren Verbindungen der folgenden Formeln III, IV und V in Frage kommen, die vorzugsweise in einer farbkupplerhaltigen Schicht in einer Menge von 0,05 bis 2 Mol/Mol Farbkuppler, insbesondere 0,05 bis 0,5 Mol/Mol Farbkuppler eingesetzt werden.



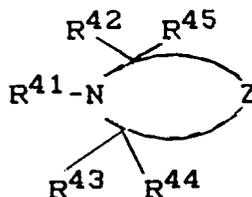
mit

55 Y = ein unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbarer Rest, z.B. Acyl, Alkyl, Cycloalkyl, Acylamino, Sulfonamino,  
R<sup>31</sup> =  
R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup>, R<sup>34</sup> = H, Alkyl, Cycloalkyl, Hydroxy, Acyloxy, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Halogen, Acylamino, Carbamoyl,  
R<sup>35</sup> = Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy-carbonyl, Acylamino, Carbamoyl.

Zwei benachbarte Reste R<sup>31</sup> bis R<sup>35</sup> können einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden.

5

IV



10

mit

15 R<sup>41</sup> = H, OH, Alkoxy, Aryloxy, Acyl, Acyloxy, Alkyl, Cycloalkyl,

R<sup>42</sup>, R<sup>43</sup> = H, Alkyl,

R<sup>44</sup>, R<sup>45</sup> = Alkyl, Cycloalkyl,

Z = Gruppe zu Vervollständigung eines nichtmetallischen 5- bis 8-Ringes.

Die Reste R<sup>42</sup> und R<sup>45</sup>, R<sup>43</sup> und R<sup>44</sup>, R<sup>41</sup> und R<sup>44</sup> oder R<sup>45</sup> können einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden.

20

V R<sup>51</sup>-S-R<sup>52</sup>

mit

25 R<sup>51</sup>, R<sup>52</sup> = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl.

Die Reste R<sup>51</sup> und R<sup>52</sup> können auch einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden.

Die Alkyl- oder Arylreste können substituiert sein, beispielsweise durch Hydroxy, Alkyl, Aryl, Hetaryl, Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy, Alkoxy-carbonyl, Acylamino, Carbamoyl, Sulfonamino, Sulfamoyl, Sulfonyl und Halogen.

30

Ein Acylrest kann aus einer Carbonsäure (z.B. Acetyl, Acryl), einer Carbaminsäure (z.B. Dodecylaminocarbonyl, Butylaminocarbonyl) oder einem Kohlensäurehalbester (z.B. Ethoxycarbonyl, Hexyldecyloxy-carbonyl) entstammen.

Die Verbindungen III, IV und V können auch über einen der Substituenten an eine Polymerkette gebunden sein.

Beispiele für Verbindungen der Formeln III, IV und V sind

35

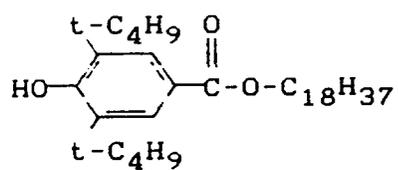
40

45

50

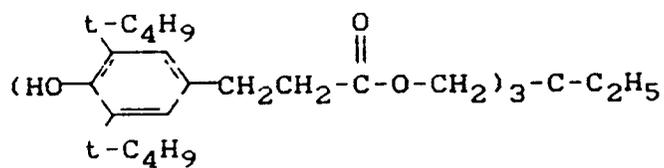
55

III-1



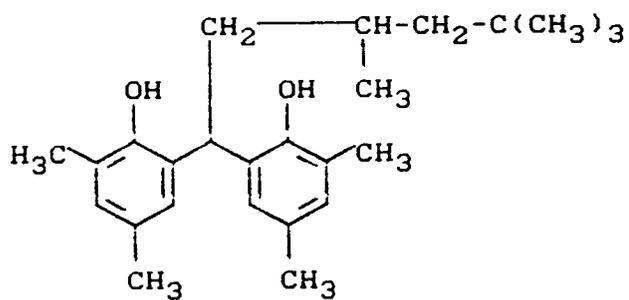
5

III-2



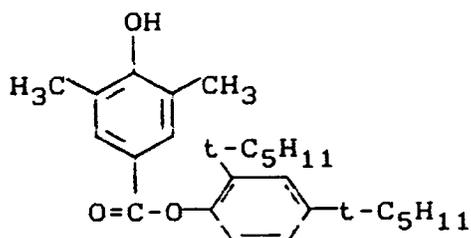
10

III-3



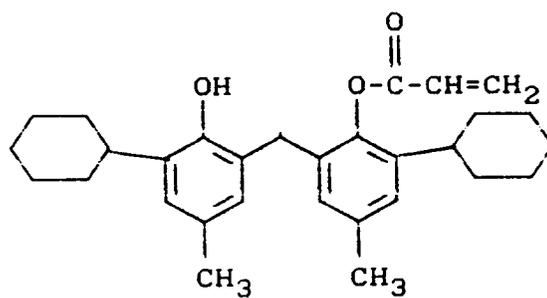
20

III-4



30

III-5



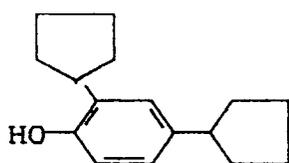
40

45

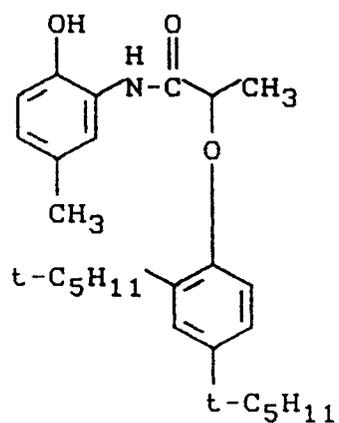
50

55

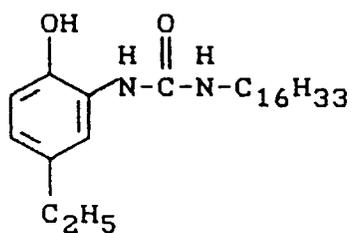
5 III-6



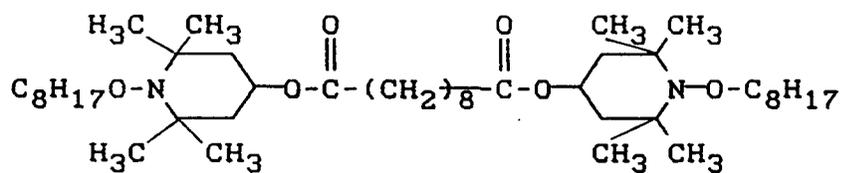
10 III-7



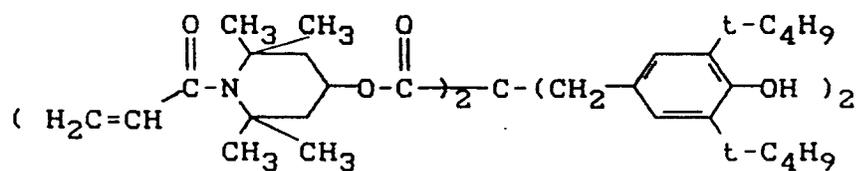
25 III-8



35 IV-1



40 IV-2

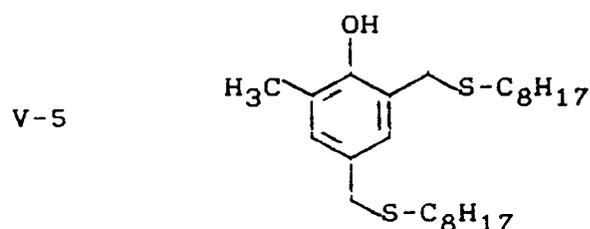
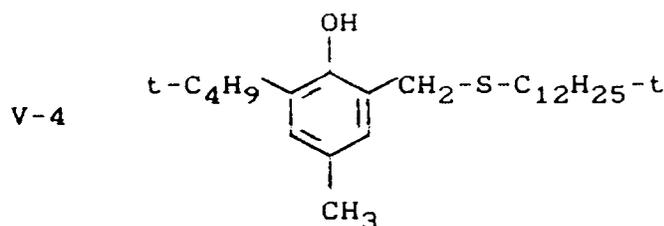


45

50

55





20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden bevorzugt in Kombination mit Gelbkupplern eingesetzt. Aber auch mit anderen Kupplern, Purpur- und Blaugrünekupplern wird eine Farbstoffstabilisierung der fotografischen Materialien erreicht. Gelbkuppler werden vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 1 mmol/m<sup>2</sup> Material eingesetzt.

25 Synthese der Verbindung I-4:

6,8 g 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol) in 30 ml Aceton werden über Nacht bei Raumtemperatur mit 4,42 g Dodecylisocyanat gerührt. Die Lösung wird in H<sub>2</sub>O gegossen, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird mit Methanol verrührt.

30 Ausbeute: 55 % Fp: 112-116 °C.

Synthese der Verbindung I-6:

35 6,8 g 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol) in 30 ml Aceton werden über Nacht bei Raumtemperatur mit 3,1 g Isocyanatoethylmethacrylat gerührt. Die Lösung wird in H<sub>2</sub>O gegossen, der Rückstand mit H<sub>2</sub>O verrührt und im Vakuum bei 40 °C getrocknet. Der Feststoff wird aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 69 % Fu: 138-142 °C

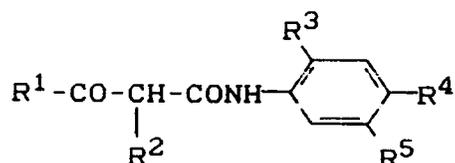
40 Synthese der Verbindung I-21

Zu 6,8 g 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-Butyl-4-methylphenol) und 2,02 g Triethylamin in 10 ml Aceton werden bei 0 °C 2,17 g Chlorameisensäureethylester getropft. Die Reaktionslösung wird 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit H<sub>2</sub>O verrührt. Der Rückstand wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.

45 Ausbeute: 85 % Fp.: 129-130 °C

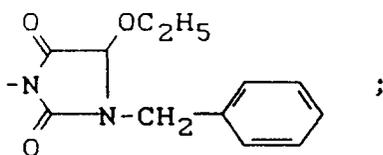
Bei den Gelbkupplern, die bevorzugt mit den erfindungsgemäßen Farbstoffstabilisatoren in einer Schicht eingesetzt werden, handelt es sich vorzugsweise um 2-Äquivalent-pivaloylgelbkuppler, deren Abgangsgruppe entweder über Sauerstoff oder über Stickstoff mit der kuppelnden Position des Kupplers verbunden ist.

50 Geeignete Gelbkuppler sind:



Y-1:  $R^1 = -C_4H_9-t$ ;  
 $R^2 =$

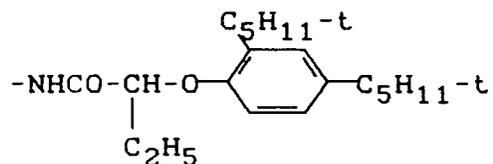
5



10

$R^3 = Cl$ ;  $R^4 = H$ ;  
 $R^5 =$

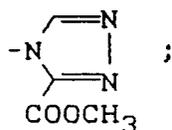
15



20

Y-2:  $R^1 = -C_4H_9-t$ ;  
 $R^2 =$

25

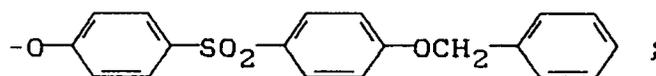


30

$R^3 = -OC_{16}H_{33}$ ;  $R^4 = H$ ;  
 $R^5 = -SO_2NHCH_3$

Y-3:  $R^1 = -C_4H_9-t$ ;  
 $R^2 =$

35

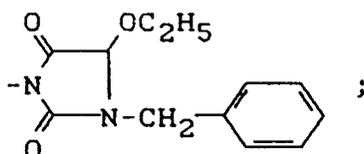


40

$R^3 = Cl$   
 $R^4 = H$ ;  $R^5 = -NHSO_2-C_{16}H_{33}$

Y-4:  $R^1 = -C_4H_9-t$ ;  
 $R^2 =$

45



50

$R^3 = Cl$ ;  
 $R^4 = H$ ;  $R^5 = -COOC_{12}H_{25}$

55

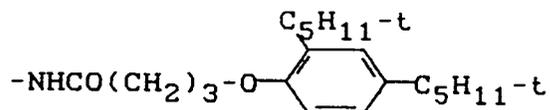
Y-5:  $R^1 = -C_4H_9-t$ ;  
 $R^2 =$



5

R<sup>3</sup> = Cl;  
R<sup>4</sup> = H; R<sup>5</sup> =

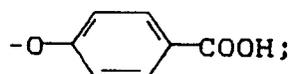
10



15

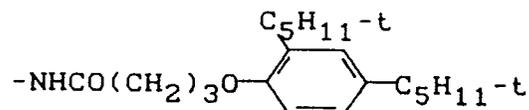
Y-6: R<sup>1</sup> = -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-t;  
R<sup>2</sup> =

20



R<sup>3</sup> = Cl; R<sup>4</sup> = H;  
R<sup>5</sup> =

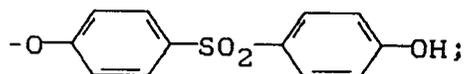
25



30

Y-7: R<sup>1</sup> = -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-t;  
R<sup>2</sup> =

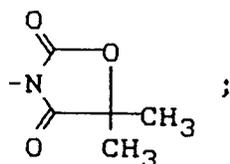
35



40

Y-8: R<sup>3</sup> = Cl;  
R<sup>4</sup> = H; R<sup>5</sup> = -NHSO<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>  
R<sup>1</sup> = -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-t;  
R<sup>2</sup> =

45

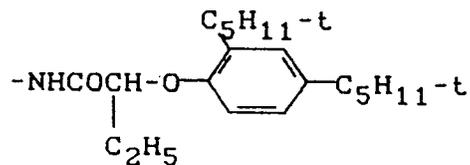


50

R<sup>3</sup> = Cl; R<sup>4</sup> = H;  
R<sup>5</sup> =

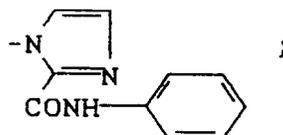
55

5



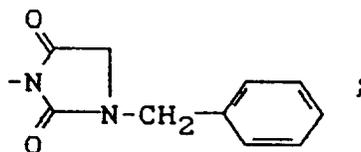
10 Y-9: R<sup>1</sup> = -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-t;  
R<sup>2</sup> =

15



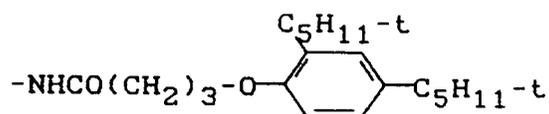
20 Y-10: R<sup>3</sup> = -OC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>;  
R<sup>4</sup> = H; R<sup>5</sup> = -SO<sub>2</sub>NHCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
R<sup>1</sup> = -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-t;  
R<sup>2</sup> =

25



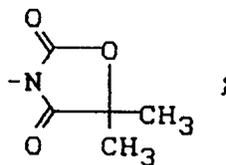
30 R<sup>3</sup> = Cl; R<sup>4</sup> = H  
R<sub>5</sub> =

35



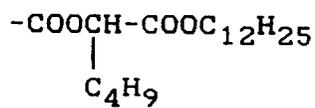
40 Y-11: R<sup>1</sup> = -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-t;  
R<sup>2</sup> =

45

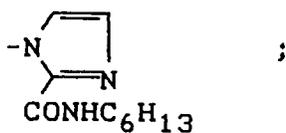


50 R<sup>3</sup> = Cl; R<sup>4</sup> = H;  
R<sup>5</sup> =

55



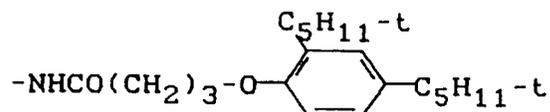
Y-12: R<sup>1</sup> = -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-t;  
R<sup>2</sup> =



5

$R^3 = Cl; R^4 = H;$   
 $R^5 =$

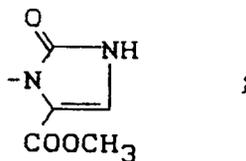
10



15

Y-13:  $R^1 = -C_4H_9-t;$   
 $R^2 =$

20

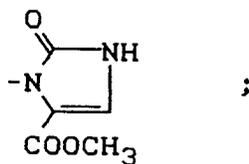


25

$R^3 = -OC_{16}H_{33}; R^4 = H;$   
 $R^5 = SO_2NHCH_3$

Y-14:  $R^1 = -C_4H_9-t;$   
 $R^2 =$

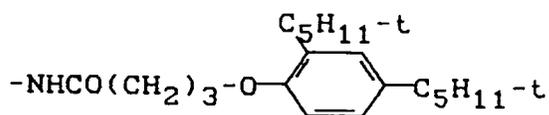
30



35

$R^3 = Cl; R^4 = H;$   
 $R^5 =$

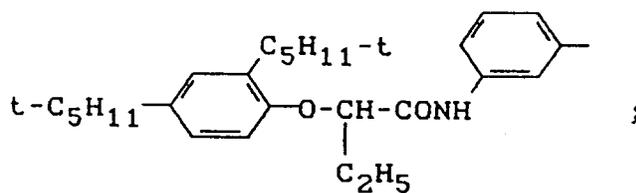
40



45

Y-15:  $R^1 =$

50

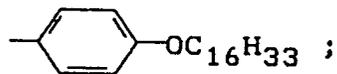


55

$R^2, R^4, R^5 = H; R^3 = -OCH_3$

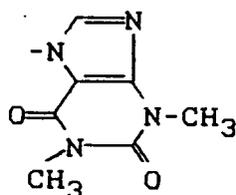
Y-16: R<sup>1</sup> =

5



R<sup>2</sup> =

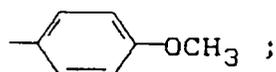
10



15

Y-17: R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup> = -OCH<sub>3</sub>; R<sup>4</sup> = H  
R<sup>1</sup> =

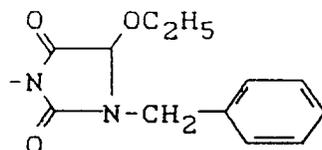
20



25

R<sup>2</sup> =

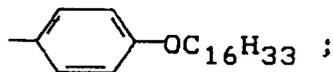
30



35

Y-18: R<sup>3</sup> = Cl; R<sup>4</sup> = H; R<sup>5</sup> = -COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>  
R<sup>1</sup> =

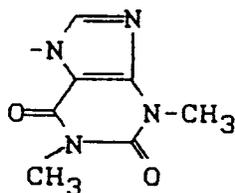
40



45

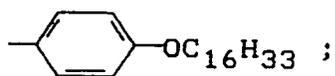
R<sup>2</sup> =

50



55

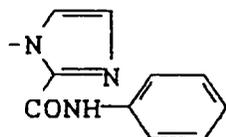
Y-19: R<sup>3</sup> = Cl; R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> = -OCH<sub>3</sub>  
R<sup>1</sup> =



5

R<sup>2</sup> =

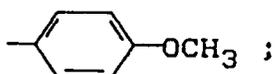
10



15

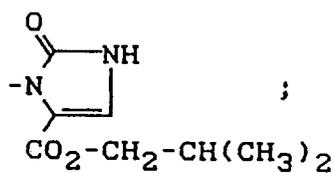
Y-20: R<sup>3</sup> = -OCH<sub>3</sub>; R<sup>4</sup> = H; R<sup>5</sup> = -SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
R<sup>1</sup> =

20



R<sup>2</sup> =

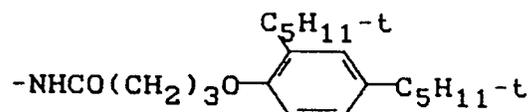
25



30

R<sup>3</sup> = -OCH<sub>3</sub>; R<sup>4</sup> = H;  
R<sub>5</sub> =

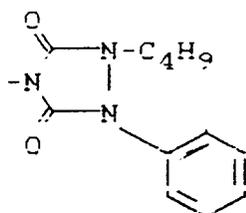
35



40

Y-21: R<sub>1</sub> = t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
R<sub>2</sub> =

45



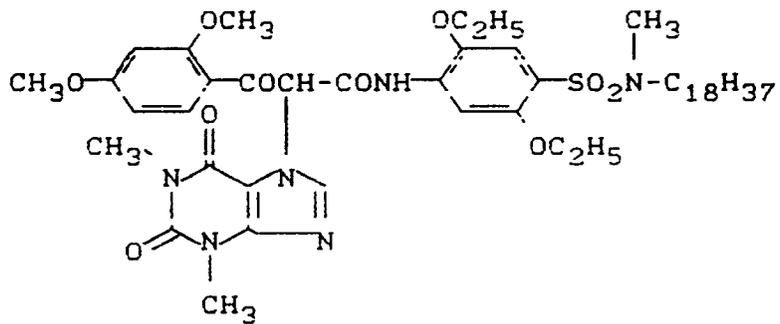
50

R<sub>3</sub> = OCH<sub>3</sub>. R<sub>4</sub> = H. R<sub>5</sub> = NHCOCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

55

Y-22:

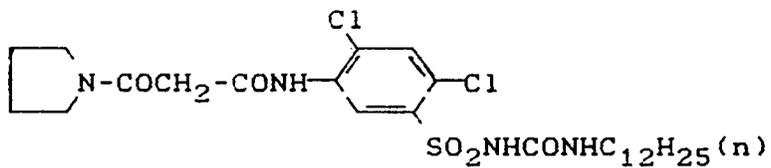
5



10

15 Y-23:

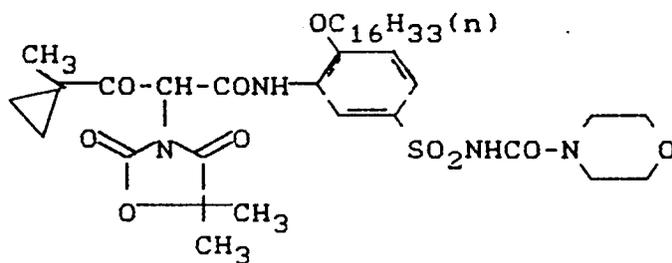
20



25

Y-24:

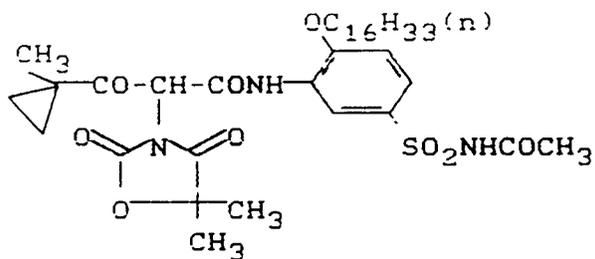
30



35

40 Y-25:

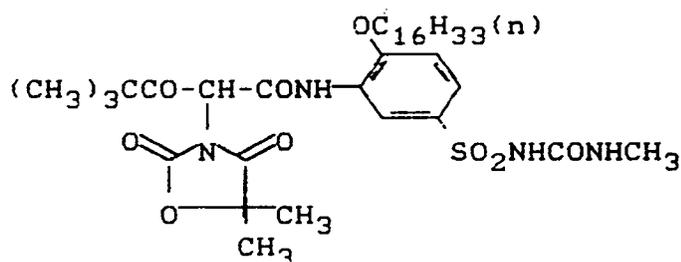
45



50

Y-26:

55



5

10

Der Träger kann reflektierend oder transparent sein.

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

15 Vorzugsweise enthalten die Silberhalogenide aller lichtempfindlichen Schichten einschließlich der erfindungsgemäßen Zwischenschichten 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.

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

25 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  $\mu\text{m}$  und 2,0  $\mu\text{m}$ , die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Die Emulsionen können außer dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenzotriazol oder Silberbehenat.

30 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 Pysique Photographique*, Paul Montel, Paris (1967), G.F. Duffin.

35 *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.

40 Als Bindemittel für die Silberhalogenide wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere synthetische, halbsynthetische oder auch natürlich vorkommende Polymere ersetzt werden.

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.

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

Besonders geeignet sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- und Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. von Birr. *Z. Wiss. Phot.* 47 (1952), S. 2-58 beschrieben worden. Weiter können als Antischleiermittel Salze von Metallen wie Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyklen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, (subst.) Benzotriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyklen, z.B. Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercaptopyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasser löslichmachende 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.

5 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.).

10 Geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, insbesondere der folgenden Klassen:

1. Rotsensibilisatoren

15 Dicarboyanine 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-Neopentylthiadicarboyanine mit Alkyl- oder Sulfoalkylsubstituenten am Stickstoff.

2. Grünsensibilisatoren

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

20 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 Apomero-cyanine mit einer Rhodaningruppe.

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

Den unterschiedlich sensibilisierten Emulsionsschichten werden nicht diffundierende monomere oder polymere Farbkuppler zugeordnet, die sich in der gleichen Schicht oder in einer dazu benachbarten Schicht befinden können. Gewöhnlich werden den rot empfindlichen Schichten Blaugrünkuppler, den grün empfindlichen Schichten Purpurkuppler und den blau empfindlichen Schichten Gelbkuppler zugeordnet.

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

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

Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des  $\alpha$ -Acylacetamids; geeignete Beispiele hierfür sind  $\alpha$ -Benzoylacetanilidkuppler und  $\alpha$ -Pivaloylacetanilidkuppler. Letztere sind, wie bereits erwähnt, bevorzugt.

40 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.

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.

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

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 50 080 211 beschrieben. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden.

Die Einarbeitung der Kuppler oder anderer Verbindungen in 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.

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

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

Die diffusionsfeste Einlagerung anionischer wasserlöslicher Verbindungen (z.B. von Farbstoffen) kann  
10 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, Kohlenwasserstoffe, Sulfone und Sulfoxide.

Beispiele für geeignete Ölbildner sind Dibutylphthalat, Dicyclohexylphthalat, Di-2-ethylhexylphthalat,  
15 Decylphthalat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat, Tricyclohexylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Tridecylphosphat, Tributoxyethylphosphat, Trichlorpropylphosphat, Di-2-ethylhexylphenylphosphat, 2-Ethylhexylbenzoat, Dodecylbenzoat, 2-Ethylhexyl-p-hydroxybenzoat, Diethyldodecanamid, N-Tetradecylpyrrolidon, Isostearylalkohol, 2,4-Di-tert.-amylphenol, Dioctylacetat, Glycerintributyrat, Iso-stearyllactat, Trioctylcitrat, N,N-Dibutyl-2-butoxy-5-tert.-octylanilin, Paraffin, Dodecylbenzol und Diisopropyl-naphthalin.  
20

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandshalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien,  $D_{\text{Min}}$ -Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilisierung sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten. Darüber hinaus können Zwischenschichten sogenannte Weißkuppler und andere Verbindungen enthalten, die mit dem Entwickleroxidationsprodukt reagieren  
25 (Scavenger).

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-  
30 1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die reaktives Halogen enthalten (US-A-3 288 775, US-A-2 732 303, GB-A-974 723 und GB-A-1 167 207) Divinylsulfonverbindungen, 5-Acetyl-1,3-diacryloylhexahydro-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die eine reaktive Olefinbindung enthalten (US-A-3 635 718, US-A-3 232 763 und GB-A-994 869); N-Hydroxymethylphthalimid und andere N-Methylolverbindungen (US-A-2 732 316 und US-A-2 586 168); Isocyanate (US-A-3 103 437); Aziridinverbindungen (US-A-3 017 280 und US-A-2 983 611); Säurederivate (US-A-2 725 294 und US-A-2 725 295); Verbindungen vom Carbodiimidtyp (US-A-3 100 704); Carbamoylpyridiniumsalze (DE-A-22 25 230 und DE-A-24 39 551); Carbamoyloxy-pyridiniumverbindungen (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-Sulfonyloxy-pyridiniumsalze (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 von Isoxazoltyp (US-A-3 321 313 und US-A-3 543 292); Halogen-carboxyaldehyde, wie Mucochlorsäure; Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Di-chlordioxan; und anorganische Härter, wie Chromalaun und Zirkonsulfat.

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

Unter den aufgeführten Klassen gibt es langsam wirkende und schnell wirkende Härtungsmittel sowie sogenannte Soforthärter, die besonders vorteilhaft sind. Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beugß, spätestens nach 24 Stunden,  
50 vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Naßschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wäßrigen Verarbeitung des Films verstanden (Photogr. Sci., Eng. 8 (1964), 275; Photogr. Sci. Eng. (1972), 449).

Bei diesen mit Gelatine sehr schnell reagierenden Härtungsmitteln handelt es sich z.B. um Carbamoyl-pyridiniumsalze, die mit freien Carboxylgruppen der Gelatine zu reagieren vermögen, so daß letztere mit  
55 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 einzelne 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 verareitet, 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, N-Ethyl-N-3-hydroxypropyl-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-Ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3106 (1951) und G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seite 545 ff. beschrieben.

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

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

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

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

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

#### Beispiel 1

Auf ein beidseitig mit Polyethylen beschichtetes Papier wurden die folgenden beiden Schichten aufgebracht. Die Mengen beziehen sich jeweils auf ein m<sup>2</sup>.

##### 1. Schicht

Blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aus 0,6 g AgNO<sub>3</sub>

(99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,78 µm)

2 g Gelatine

0,8 g Gelbkuppler Y-9

0,6 g DBP

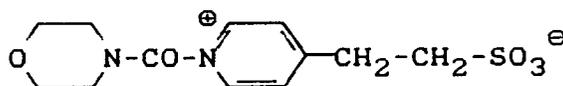
Stabilisator gemäß Tabelle 1 in einer Menge von

0,5 mol/mol Kuppler

##### 2. Schicht

2 g Gelatine

0,4 g Härtungsmittel der Formel



Die Proben wurden anschließend hinter einem graduierten Graukeil belichtet und mit den nachfolgend aufgeführten Verarbeitungsbädern in der üblichen Weise verarbeitet.

a) Farbentwickler - 45 s - 35 °C

EP 0 631 184 A1

Triethanolamin	9,0 g/l
NN-Diethylhydroxyamin	4,0 g/l
Diethylenglykol	0,05 g/l
3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methansulfonaminoethyl-anilin-sulfat	5,0 g/l
Kaliumsulfid	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 1000 ml; pH 10,0	

b) Bleichfixierbad - 45 s - 35 ° C

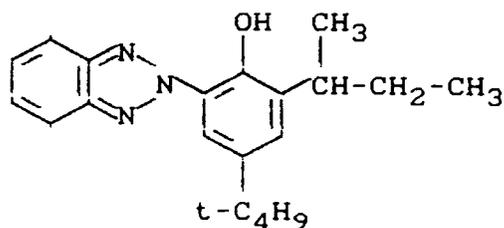
Ammoniumthiosulfat	75 g/l
Natriumhydrogensulfid	13,5 g/l
Ammoniumacetat	2,0 g/l
Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	57 g/l
Ammoniak 25 gew.-%ig	9,5 g/l
Essigsäure	9,0 g/l
auffüllen mit Wasser auf 1000 ml; pH 5,5	

c) Wässern - 2 min - 35 ° C

d) Trocknen

Die verarbeiteten Proben werden anschließend, abgedeckt mit einer UV-Schutzfolie, in einem Xenontestgerät zur Ermittlung der Lichteichtheit bestrahlt (40 % relative Feuchte; 25 ° C;  $19,2 \cdot 10^6$  lxh).

Die UV-Schutzfolie ist wie folgt hergestellt worden: Auf einer mit einer Haftschrift versehenen transparenten Cellulosetriacetatfolie wurde eine Schicht aus 1,5 g Gelatine, 0,65 g UV-Absorber der folgenden Formel

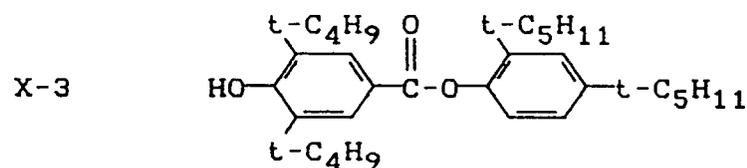
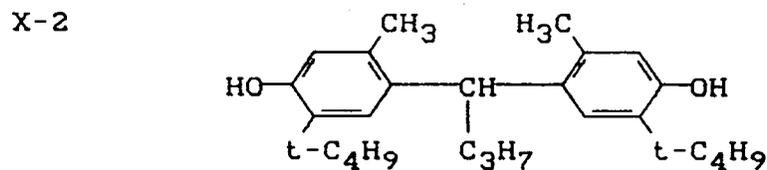
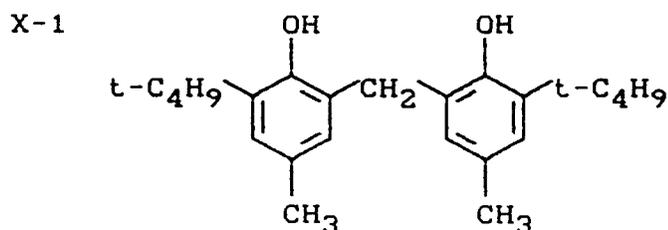


0,07 g Dioctylhydrochinon und 0,36 g Trikresylphosphat aufgetragen. Die Mengen beziehen sich auf 1 m<sup>2</sup>.

Tabelle 1

Probe		Stabilisator	Dichteabnahme in % bei Dichte		
			0,5	1,0	D <sub>max</sub>
1	Vergleich	-	75	74	77
2	Vergleich	X-1	63	57	53
3	Vergleich	X-2	65	59	50
4	Vergleich	X-3	62	56	49
5	Erfindung	I-4	41	25	33
6	Erfindung	I-6	44	26	37
7	Erfindung	I-14	45	27	36
8	Erfindung	I-21	46	27	37
9	Erfindung	I-25	42	24	32

Wie Tabelle 1 zeigt, wird mit den erfindungsgemäßen Verbindungen besonders bei mittleren und hohen Dichten eine verbesserte Lichtstabilität der Gelbfarbstoffe erzielt.



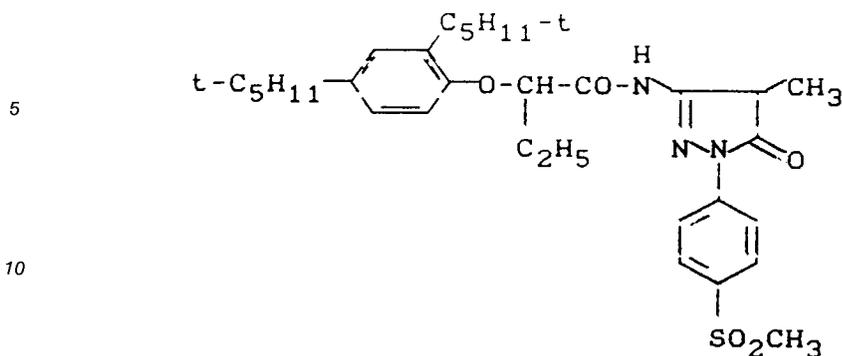
### Beispiel 2

Ein für einen Schnellverarbeitungsprozeß geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m<sup>2</sup>. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO<sub>3</sub> angegeben.

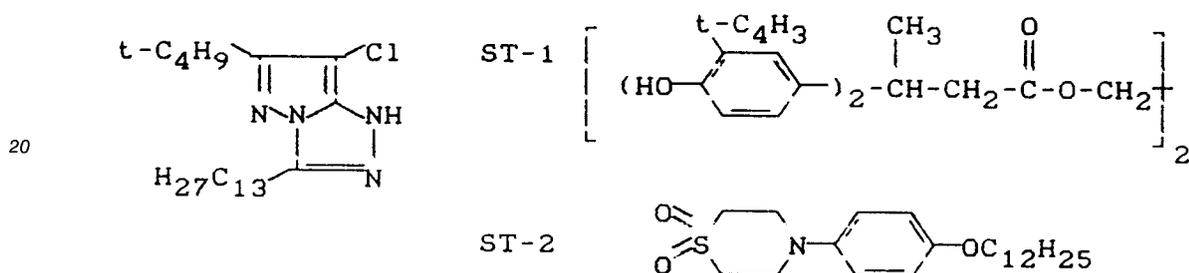
Schichtaufbau Probe 1

	Schicht 1:	(Substratschicht) 0,2 g Gelatine
5	Schicht 2:	(blauempfindliche Schicht) blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,8 $\mu\text{m}$ ) aus 0,45 g $\text{AgNO}_3$ mit 1,08 g Gelatine 0,60 g Gelbkuppler Y-21
10		0,215 g Weißkuppler W-1 0,30 g Trikresylphosphat (TKP)
	Schicht 3:	(Schutzschicht) 1,1 g Gelatine 0,06 g 2,5-Dioctylhydrochinon
15		0,06 g Dibutylphthalat (DBP)
	Schicht 4:	(grünempfindliche Schicht) grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,6 $\mu\text{m}$ ) aus 0,45 g $\text{AgNO}_3$ mit
20		1,08 g Gelatine 0,41 g Purpurkuppler M-1 0,15 g Bildstabilisator ST-1 0,30 g Bildstabilisator ST-2
25		0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon 0,34 g DBP 0,04 g TKP
	Schicht 5:	(UV-Schutzschicht) 1,15 g Gelatine 0,6 g UV-Absorber UV-1
30		0,045 g 2,5-Dioctylhydrochinon 0,04 g TKP
	Schicht 6:	(rotempfindliche Schicht) rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 $\mu\text{m}$ ) aus
35		0,3 g $\text{AgNO}_3$ mit 0,75 g Gelatine 0,36 g Blaugrünkuppler C-1 0,36 g TKP
	Schicht 7:	(UV-Schutzschicht) 0,35 g Gelatine 0,15 g UV-Absorber UV-1 0,2 g TKP
40		
	Schicht 8:	(Schutzschicht) 0,9 g Gelatine 0,3 g Härtungsmittel H-1
45		
50		
55		

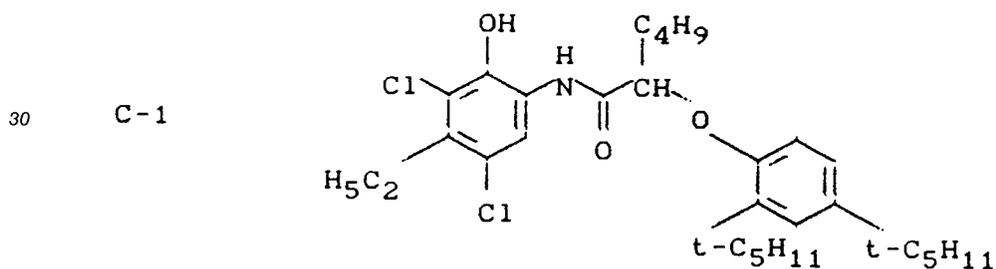
W-1



M-1



C-1



Proben 2 bis 13

40 Die Proben 2 bis 13 wurden in gleicher Weise hergestellt wie Probe 1 mit dem Unterschied, daß der Schicht 2 0,2 g/m<sup>2</sup> eines in Tabelle 2 angegebenen Stabilisators zugesetzt wurde.

Den Proben 9 bis 13 wurde zusätzlich in der Schicht 2 0,1 g/m<sup>2</sup> eines in Tabelle 2 angegebenen Costabilisators der Formeln III, IV oder V zugesetzt.

45 Die Proben wurden anschließend gemäß Beispiel 1 belichtet, verarbeitet und mit einer Xenon-Lampe bestrahlt. Die gemessenen prozentualen Dichteabnahmen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Außerdem wurden belichtete und verarbeitete Proben 5 Wochen im Heizschrank bei 80 °C und 50 % rel. Feuchte gelagert, und anschließend der Schleier und die prozentuale Dichteabnahme bei D<sub>max</sub> bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

50

55

Tabelle 2

Probe	Stabilisator	Co-Stabilisator	Dichteabnahme in % bei Dichte		
			0,5	1,0	1,5
1 (Vergl.)	-	-	55	30	42
2 "	X-1	-	31	18	15
3 "	X-2	-	52	25	22
4 (erf.)	I-4	-	16	7	6
5 "	I-6	-	18	9	8
6 "	I-14	-	20	10	10
7 "	I-21	-	21	10	11
8 "	I-25	-	17	7	6
9 (Vergl.)	X-1	III-4	28	17	14
10 (erf.)	I-4	III-4	13	5	4
11 "	I-4	V-2	12	5	4
12 "	I-25	IV-2	15	5	5
13 "	I-25	V-5	13	4	4

Wie Tabelle 2 zeigt, wird die Lichtstabilität des Gelbfarbstoffes durch die erfindungsgemäßen Verbindungen im Vergleich zu X-1 und X-2 deutlich verbessert. Mit dem Zusatz von Co-Stabilisatoren der Formeln III, IV und V kann die Lichtstabilität noch weiter verbessert werden.

Tabelle 3

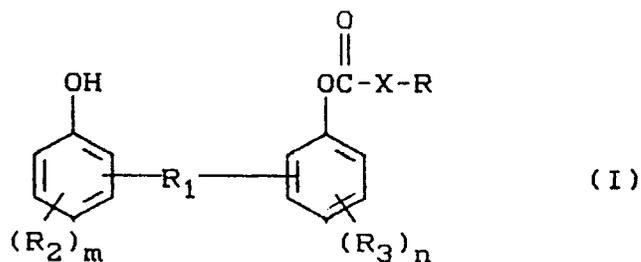
Probe	Schleier			%Dichteabnahme
	gb	pp	bg	
1 (Vergl.)	22	15	11	11
2 "	21	14	11	10
3 "	23	16	12	12
4 (erf.)	16	12	10	6
5 "	17	13	10	7
6 "	18	13	10	7
7 "	18	13	11	7
8 "	17	12	10	6
9 (Vergl.)	21	14	11	10
10 (erf.)	15	12	20	5
11 "	13	10	8	3
12 "	16	12	9	6
13 "	13	10	9	3

Wie Tabelle 3 zeigt, wird die darkfading-Stabilität durch die erfindungsgemäßen Verbindungen verbessert. Die als Vergleich eingesetzten Verbindungen X-1 und X-2 bewirken eine geringere Verbesserung. Der Zusatz von Verbindungen der Formel III, IV und insbesondere V bewirkt eine weitere Verbesserung der darkfading-Stabilität

**Patentansprüche**

1. Farbfotografisches Material, das auf einem Träger wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine grünempfindliche, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine rotempfindliche, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht sowie übliche nicht-lichtempfindliche Schichten enthält, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Schicht eine Verbindung der Formel (I)

5



10

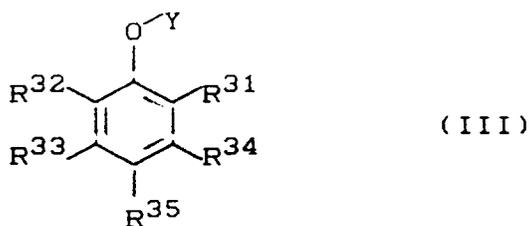
enthält, worin

- |                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| X                                    | -NH-, -NR- oder -O-,   |
| R                                    | Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl,   |
| R <sub>1</sub>                       | eine chemische Bindung oder ein zweitwertiges Brückenglied,  |
| 15 R <sub>2</sub> und R <sub>3</sub> | Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aryloxy, oder zwei Reste R <sub>2</sub> bzw. R <sub>3</sub> die restlichen Atome eines mit dem Phenylrest kondensierten Benzolringes und   |
| m und n                              | 0 bis 3 bedeuten, wobei alle Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aryl- und Aryloxyreste weitersubstituiert sein können und in jedem der beiden Phenylreste ein Rest R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> oder R <sub>3</sub> para-ständig zum Sauerstoffatom ist. |

20

2. Farbfotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel I in der wenigstens einen blauempfindlichen, gelbkupplenden Schicht in einer Menge von 0,1 bis 2 Mol/Mol Kuppler eingesetzt wird.
- 25 3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gelbkuppler ein 2-Äquivalentpivaloylkuppler ist, dessen Abgangsgruppe entweder über Sauerstoff oder über Stickstoff mit der kupplenden Position verbunden ist.
4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionen zu wenigstens 80 Mol-% AgCl-Emulsionen sind.
- 30 5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich wenigstens eine Verbindung der Formeln (III), (IV) und (V) zugesetzt wird.

35



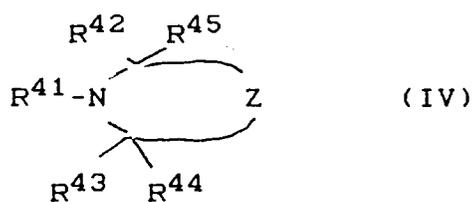
40

45

worin

- |   |   |
|---|---|
| Y   | einen unter den Bedingungen der chromogen Entwicklung abspaltbaren Rest,  |
| R <sup>31</sup>                                     | Alkyl, Cycloalkyl, Acylamino oder Sulfonamino,  |
| R <sup>32</sup> , R <sup>33</sup> , R <sup>34</sup> | H, Alkyl, Cycloalkyl, Hydroxy, Acyloxy, Alkoxy-carbonyl, Halogen, Acylamino, Carbamoyl,   |
| 50 R <sup>35</sup>                                  | Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy-carbonyl, Acylamino, Carbamoyl bedeuten und zwei benachbarte Reste R <sup>31</sup> bis R <sup>35</sup> einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden können; |

55



5

10

worin

$R^{41}$  H, OH, Alkoxy, Aryloxy, Acyl, Acyloxy, Alkyl, Cycloalkyl,

$R^{42}, R^{43}$  H, Alkyl,

$R^{44}, R^{45}$  Alkyl, Cycloalkyl.

Z die zur Vervollständigung eines nichtmetallischen 5- bis 8-Ringes fehlenden Glieder bedeuten, wobei die Reste  $R^{42}$  und  $R^{45}$ ,  $R^{43}$  und  $R^{44}$ ,  $R^{41}$  und  $R^{44}$  oder  $R^{45}$  einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden können:

15

$R^{51}-S-R^{52}$  (V)

20

worin

$R^{51}, R^{52}$  Alkyl, Cycloalkyl, Aryl bedeuten und die Reste  $R^{51}$  und  $R^{52}$  einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden können.

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
Y	US-A-3 632 631 (WRIGHT) * Spalte 1, Zeile 21 - Spalte 3, Zeile 20 * ---	1-5	G03C7/392
Y	FR-A-2 392 000 (SANDOZ) * Ansprüche 2,11,14,16 * ---	1-5	
Y	EP-A-0 362 604 (AGFA-GEVAERT) * Seite 3, Zeile 56 - Zeile 57 * * Seite 12, Zeile 1 - Seite 16, Zeile 25 * * Seite 20, Zeile 43 - Seite 22, Zeile 52; Anspruch 1 * ---	1-5	
Y	EP-A-0 373 574 (CIBA-GEIGY) * Seite 9, Zeile 27 - Zeile 31 * ---	1-5	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 103 (P-562) (2550) 2. April 1987 & JP-A-61 251 850 (KONISHIROKU) 8. November 1986 * Zusammenfassung * -----	5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	12. August 1994	Magrizos, S	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
A : technologischer Hintergrund		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
P : Zwischenliteratur		..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	