

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 652 474 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94116952.6**

51 Int. Cl.<sup>8</sup>: **G03C 7/32, G03C 7/305**

22 Anmeldetag: **26.10.94**

30 Priorität: **08.11.93 DE 4338104**

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

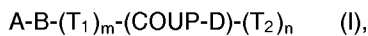
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**10.05.95 Patentblatt 95/19**

72 Erfinder: **Odenwälder, Heinrich, Dr.**  
**Am Arenzberg 37**  
**D-51381 Leverkusen (DE)**  
Erfinder: **Bell, Peter, Dr.**  
**Teutonenstrasse 4**  
**D-50679 Köln (DE)**  
Erfinder: **Willsau, Johannes, Dr.**  
**Lützenkirchener Strasse 258B**  
**D-51381 Leverkusen (DE)**

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

54 **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

57 Ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial vom Negativtyp, bei dem wenigstens eine Silberhalogenidemulsionsschicht eine Verbindung der Formel



enthält, wobei

- A einen Ballastrest,
- B den Rest einer Verbindung, die bei der Entwicklung unter Abspaltung von  $(T_1)_m-(COUP-D)-T_2)_n$  reagiert,
- $T_1$  und  $T_2$  Zeitsteuerglieder, die bei der Entwicklung abgespalten werden können,
- $m, n$  0 oder 1,
- COUP den Rest eines 4-Äquivalent-Kupplers und
- D eine silberaffine Gruppe bedeuten,

zeichnet sich durch verbesserte Empfindlichkeit aus.

**EP 0 652 474 A1**

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial von Negativ-Typ mit verbesserter Empfindlichkeit.

Es ist bekannt, mit Hilfe sogenannter DAR- und FAR-Kuppler (development accelerator releasing bzw. fogging agent releasing coupler), die bei der Kupplungsreaktion mit dem Entwickleroxidationsprodukt entweder einen Entwicklungsbeschleuniger oder ein Schleiermittel abspalten, die Empfindlichkeit von fotografischen Silberhalogenidmaterialien zu erhöhen. Die so erreichte Empfindlichkeitssteigerung ist aber für viele Anwendungszwecke noch nicht ausreichend. Außerdem wird der Schleier in unerwünschtem Maße erhöht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Zusätze für fotografische Materialien bereitzustellen, mit denen eine Steigerung der Empfindlichkeit ohne gleichzeitigen Schleieranstieg erzielt werden kann.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß eine solche Empfindlichkeitssteigerung erreicht wird, wenn man Verbindungen, die bei der Entwicklung einen eine silberaffine Haftgruppe aufweisenden 4-Äquivalentkuppler abspalten, einsetzt. Solche Verbindungen werden im folgenden als ACR-Verbindungen (Adsorbing Coupler Releasing) bezeichnet. Dabei trägt der den 4-Äquivalentkuppler abspaltende Verbindungsrest eine Ballastgruppe, die die Verbindung diffusionsfest macht, während der abgespaltene Kuppler eine silberaffine Gruppe aufweist, mit der er am Silberkorn adsorbiert wird.

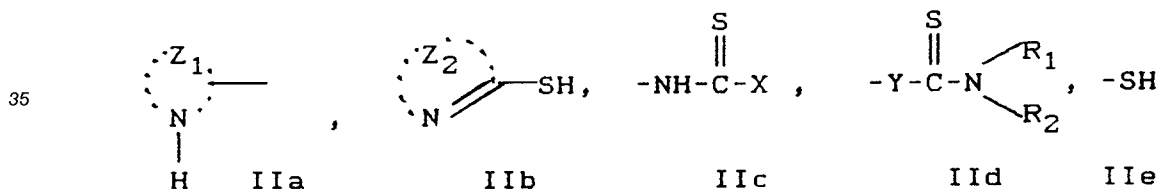
Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial vom Negativtyp, bei dem wenigstens eine Silberhalogenidemulsionsschicht eine Verbindung der Formel



enthält, wobei

- A einen Ballastrest,
- B den Rest einer Verbindung, die bei der Entwicklung unter Abspaltung von  $(T_1)_m-(COUP-D)-(T_2)_n$  reagiert,
- 25  $T_1$  und  $T_2$  Zeitsteuerglieder, die bei der Entwicklung abgespalten werden können,
- $m, n$  0 oder 1,
- COUP den Rest eines 4-Äquivalent-Kupplers und
- D eine silberaffine Gruppe bedeuten.

30 Geeignete silberaffine Gruppen D entsprechen vorzugsweise den Formeln IIa bis IIe:



40 worin

- $Z_1$  die restlichen Glieder zur Vervollständigung eines vorzugsweise 5- oder 6-gliedrigen Ringes, der wenigstens ein weiteres Heteroatom wie ein Stickstoff- oder Schwefelatom enthält,
- $Z_2$  die restlichen Glieder zur Vervollständigung eines vorzugsweise 5- oder 6-gliedrigen Ringes,
- 45 X  $-NH_2, -NHR,$



50

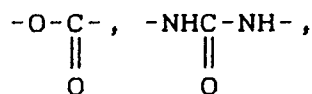
- $-NH-NH_2, -NH-NHR, -SR, -OR,$
- Y  $-S-, -NR-, -O-,$
- R einen aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest und
- $R_1, R_2$  H, einen aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest oder gemeinsam die restlichen Gliedereines 5- oder 6-gliedrigen Ringes

55 bedeuten.

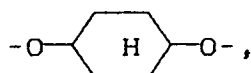
Die silberaffine Gruppe kann direkt oder über ein Zwischenglied Z mit dem 4-Äquivalentkuppler verknüpft sein.

Bevorzugte zweiwertige Zwischenglieder Z sind Alkylengruppen, Arylengruppen, -COCH<sub>2</sub>-, -COCH<sub>2</sub>-S-, -COCH<sub>2</sub>-O-,

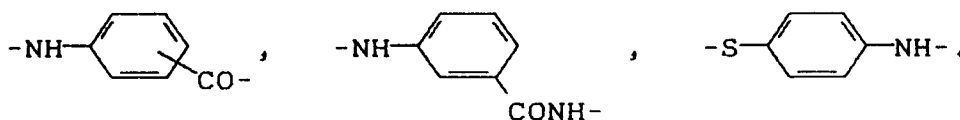
5



10 -CONH-, -S-, -O-,



15



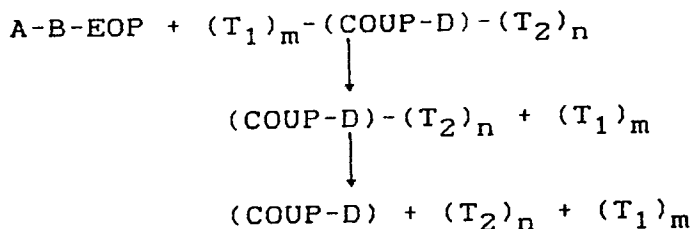
20

(COUP-D) kann mit T<sub>1</sub> über eine Bindung zu COUP oder zu D verbunden sein. Entsprechendes gilt für T<sub>2</sub>.

Die Gruppe A-B kann ein Kupplerrest, eine Redoxverbindung oder ein Rest sein, der nicht-bildmässig, z.B. allein durch das Alkali des Entwicklers die Gruppe (T<sub>1</sub>)<sub>m</sub>-(COUP-D)-(T<sub>2</sub>)<sub>n</sub> abspalten kann. Geeignete Redoxverbindungen sind oxidierbare Verbindungen, die nach ihrer Oxidation die Gruppe (T<sub>1</sub>)<sub>m</sub>-(COUP-D)-(T<sub>2</sub>)<sub>n</sub> abspalten können.

Die Freisetzung der von (COUP-D) aus einer Verbindung der Formel I, bei der B ein Kupplerrest ist, erfolgt durch Reaktion mit dem Entwickleroxidationsprodukt EOP nach dem Schema:

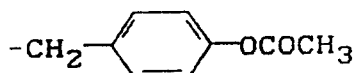
30



35

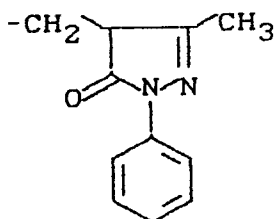
Bekannte Zeitsteuerglieder T<sub>1</sub> sind in US 4 146 396, 4 248 962, 4 409 323, 4 421 845, DE 26 26 315 und US 4 546 073 beschrieben. T<sub>1</sub> kann auch ein Kupplerrest sein. T<sub>2</sub> kann eine hydrolysierbare Gruppe wie -OCOCH<sub>2</sub>Cl, -OCO-Phenyl, -OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,

45



oder

50



55

oder ein Kupplerrest sein.

Die Gruppe A-B ist vorzugsweise der Rest eines 2-Äquivalentkupplers, der an die Kupplungsstelle abspaltbar den Rest  $(T_1)_m$ -(COUP-D)-(T<sub>2</sub>)<sub>n</sub> gebunden enthält. Vorzugsweise ist (COUP-D) über die silberaffine Gruppe D mit B verknüpft. (COUP-D) enthält bevorzugt keinen diffusionsfest-machenden Ballastrest.

5 Als Kupplerreste können B und COUP die Reste von Gelb-, Purpur- oder Blaugrün-Kupplern oder die Reste von Kupplern sein, die keine Farbe erzeugen.

Die Verbindungen der Formel I werden insbesondere in einer Menge von 0,0005 bis 0,05 mmol/m<sup>2</sup> fotografisches Material eingesetzt, wobei die Gesamtmenge in einer Schicht oder verteilt auf mehrere Schichten eingesetzt werden kann. Vorzugsweise werden die Verbindungen der Formel I bei Doppel- oder Dreifachschichtpaketen in den hochempfindlichen Schichten eingesetzt. Anstelle einer Verbindung der Formel I können auch Gemische mehrerer Verbindungen der Formel I Anwendung finden, wobei die vorstehend angegebene Menge auch in diesem Fall als Gesamtmenge gilt.

Beispiele für farbfotografische Materialien vom Negativ-Typ sind Farbnegativfilme, farbfotografisches Papier, Farbumkehrfilme und Farbumkehrpapier. Die Erfindung ist besonders wertvoll für Farbnegativfilme.

15 Geeignete Träger zur Herstellung solcher farbfotografischer Materialien sind z.B. Filme und Folien von halbsynthetischen und synthetischen Polymeren, wie Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylenterephthalat und Polycarbonat und mit einer Barytschicht oder  $\alpha$ -Olefinpolymerschicht (z.B. Polyethylen) laminiertes Papier. Diese Träger können mit Farbstoffen und Pigmenten, beispielsweise Titandioxid, gefärbt sein. Sie können auch zum Zwecke der Abschirmung von Licht schwarz gefärbt sein.

Die Oberfläche des Trägers wird im allgemeinen einer Behandlung unterzogen, um die Adhäsion der fotografischen Emulsionsschicht zu verbessern, beispielsweise einer Corona-Entladung mit nachfolgendem Antrag einer Substratschicht.

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

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

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

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

50 Das als lichtempfindlicher Bestandteil in dem fotografischen Material befindliche Silberhalogenid kann als Halogenid Chlorid, Bromid oder Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. Beispielsweise kann der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 15 Mol-% aus Iodid, zu 0 bis 100 Mol-% aus Chlorid und zu 0 bis 100 Mol-% aus Bromid bestehen. Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße farbfotografische Material Silberbromidiodidemulsionen mit 5 bis 15 Mol-% Silberiodid.

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

z.B. 12:1 bis 30:1.

Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kornbereich (core/shell), wobei die Halogenidzusammensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, wie z.B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unterschiedlich sind. Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2  $\mu\text{m}$  und 2,0  $\mu\text{m}$ , die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Homodisperse Korngrößenverteilung bedeutet, daß 95 % der Körner nicht mehr als  $\pm 30\%$  von der mittleren Korngröße abweichen. Die Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenztriazolat oder Silberbehenat.

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

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

Außer durch Fällung können die Silberhalogenidkristalle auch durch physikalische Reifung (Ostwaldreifung), in Gegenwart von überschüssigem Halogenid und/oder Silberhalogenidkomplexierungsmittelwachsen. Das Wachstum der Emulsionskörner kann sogar überwiegend durch Ostwaldreifung erfolgen, wobei vorzugsweise eine feinkörnige, sogenannte Lippmann-Emulsion, mit einer schwerer löslichen Emulsion gemischt und auf letzterer umgelöst wird.

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

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

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

Die Silberhalogenidemulsion wird im allgemeinen einer chemischen Sensibilisierung unter definierten Bedingungen - pH, pAg, Temperatur, Gelatine-, Silberhalogenid- und Sensibilisatorkonzentration - bis zum Erreichen des Empfindlichkeits- und Schleieroptimums unterworfen.

Die Verfahrensweise ist z.B. bei H. Frieser "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden" Seite 675-734, Akademische Verlagsgesellschaft (1968) beschrieben.

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

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

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

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

die einer Halogensilberschicht zugeordnet sind, zusetzen.

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

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

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

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

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

1. als Rotsensibilisatoren

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

2. als Grünsensibilisatoren

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

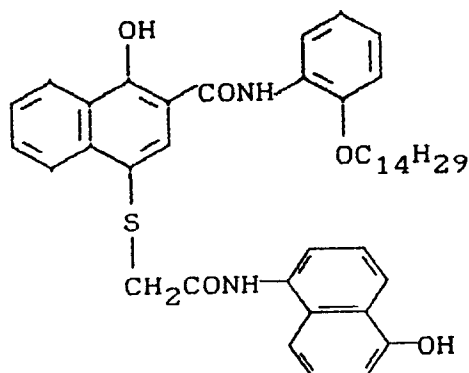
3. als Blausensibilisatoren

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

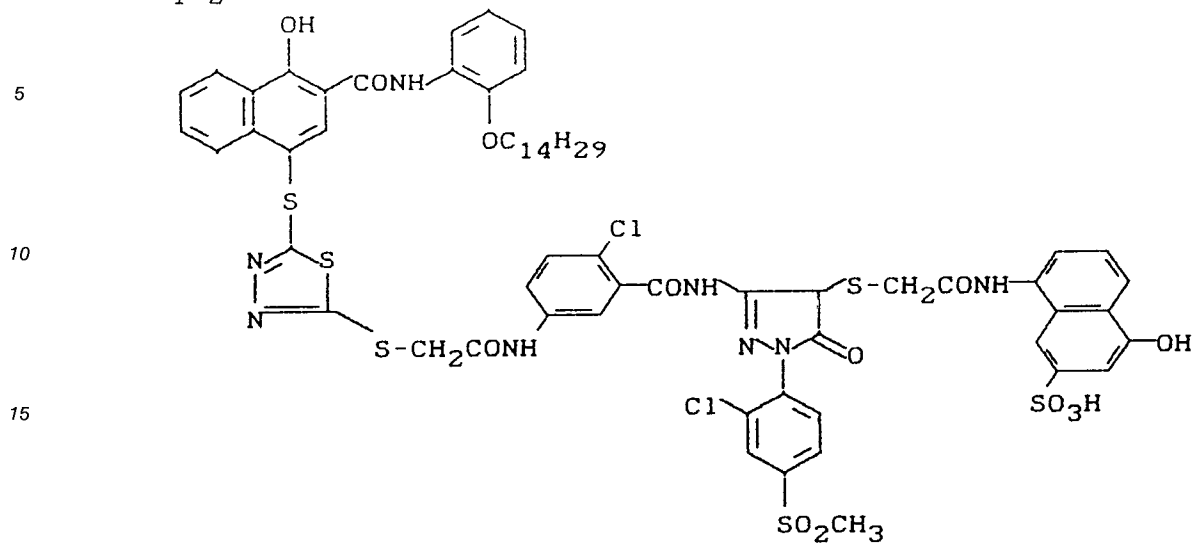
Auf Sensibilisatoren kann verzichtet werden, wenn für einen bestimmten Spektralbereich die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreichend ist, beispielsweise die Blauempfindlichkeit von Silberbromiden.

Geeignete Verbindungen der Formel I sind

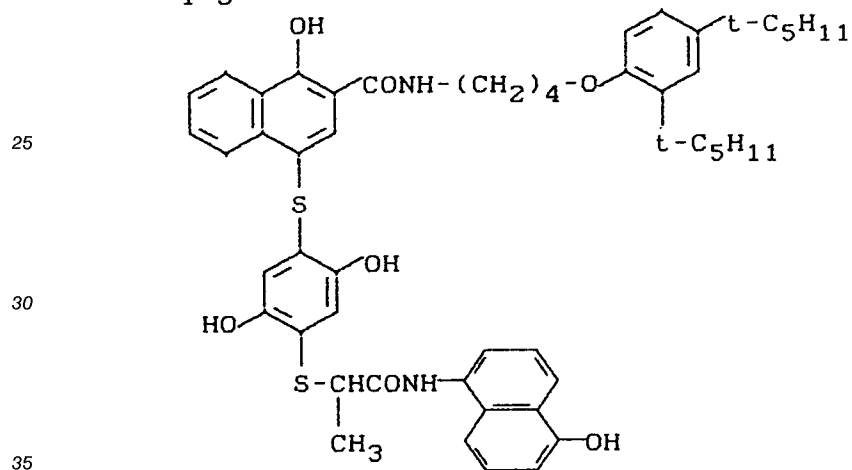
I - 1



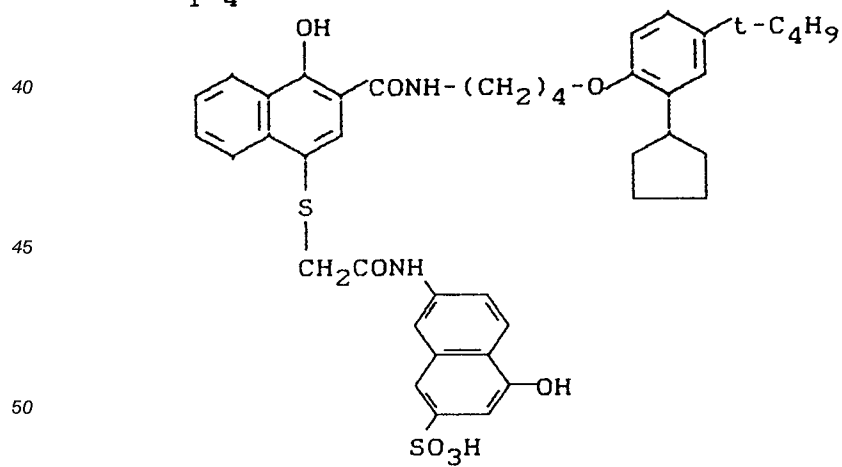
I-2



I-3

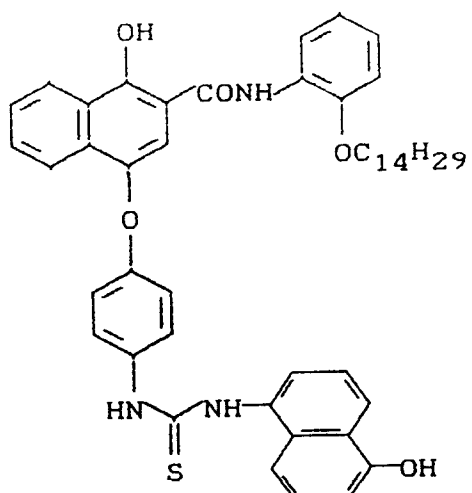


I-4



I-5

5

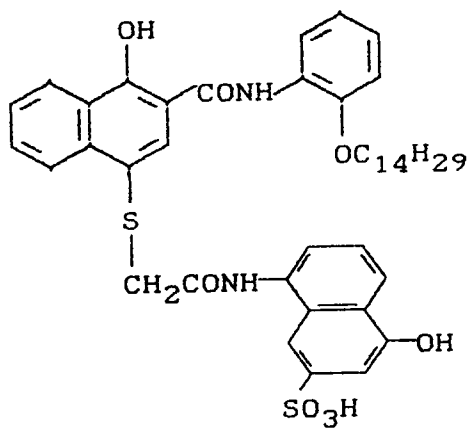


10

15

I-6

20

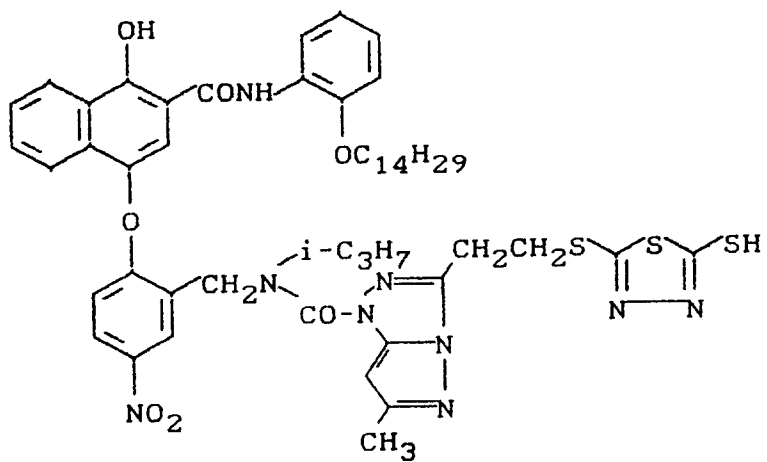


25

30

I-7

35



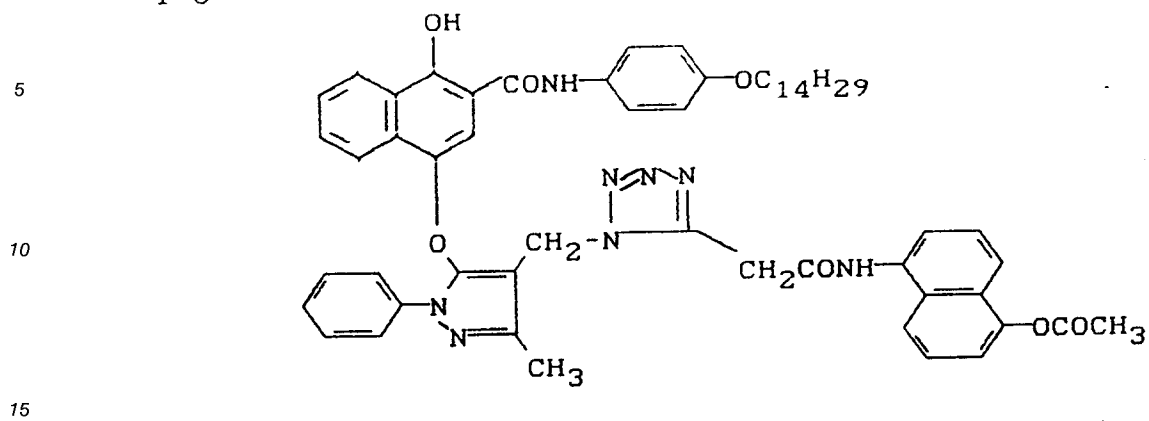
40

45

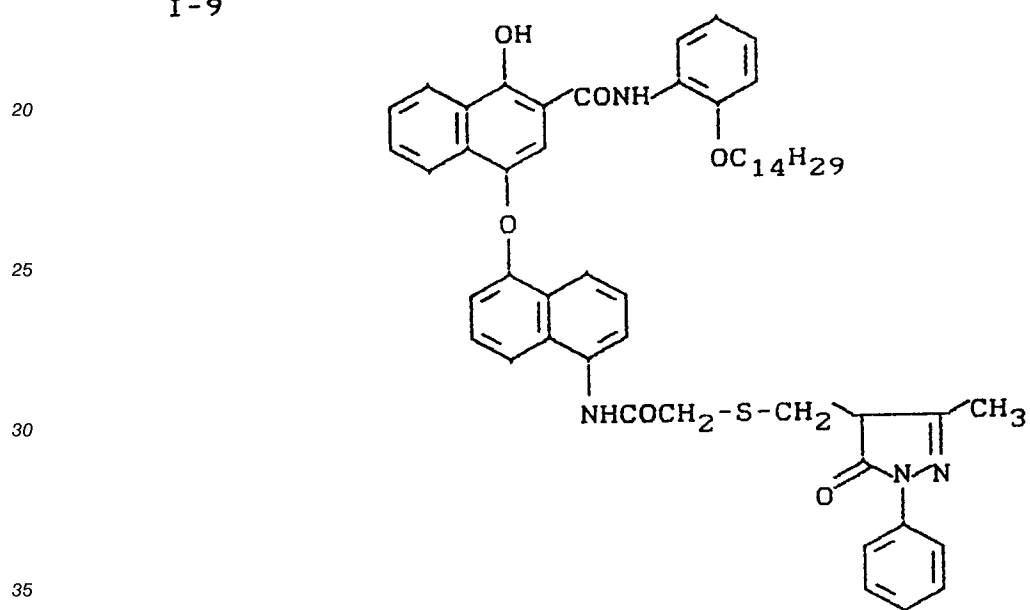
50

55

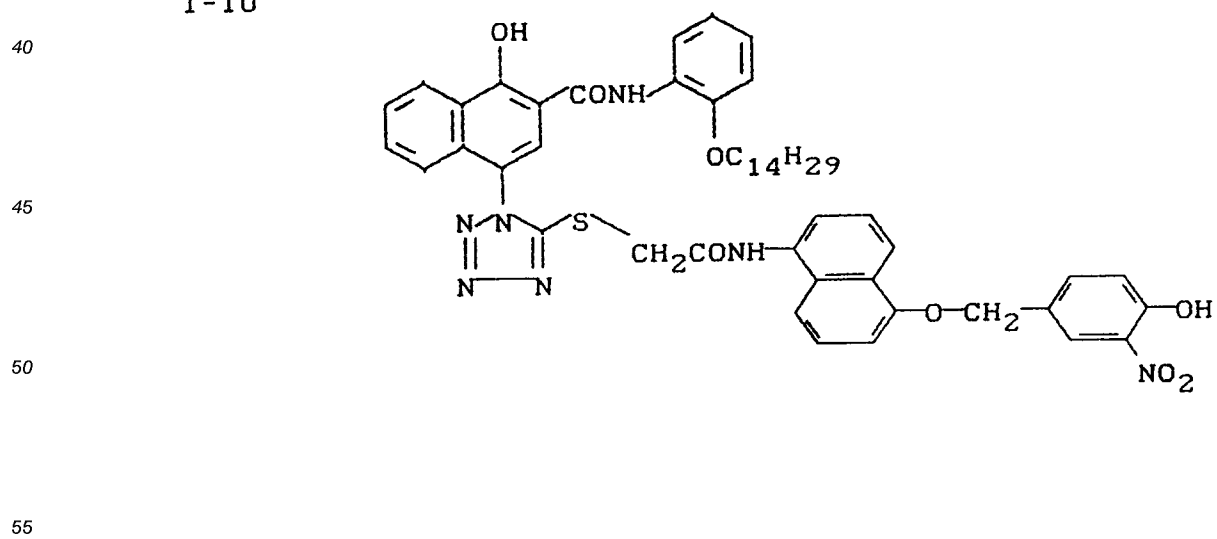
I-8



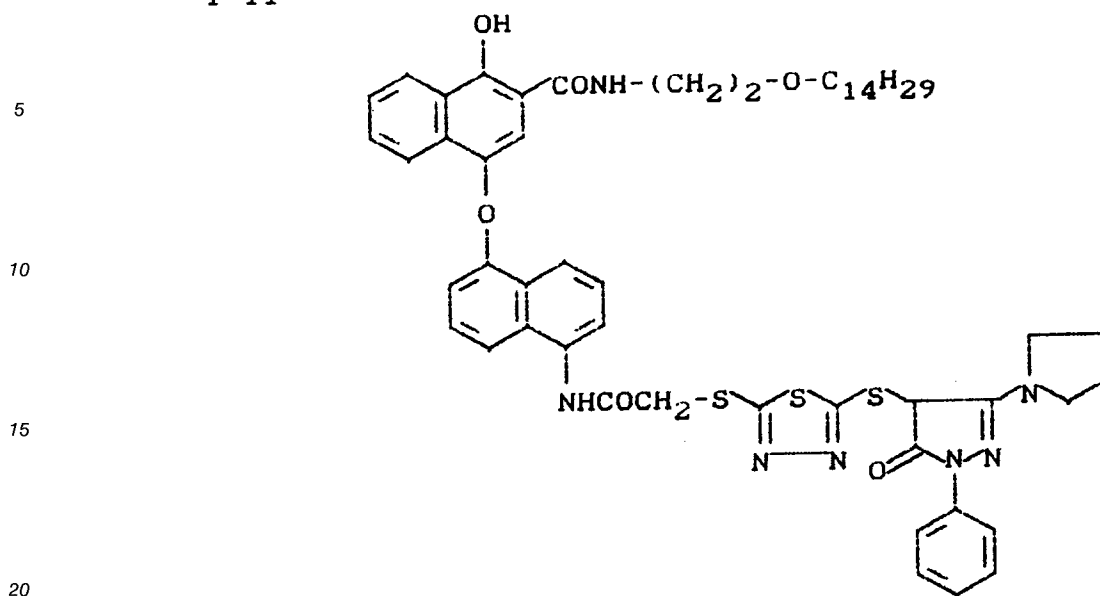
I-9



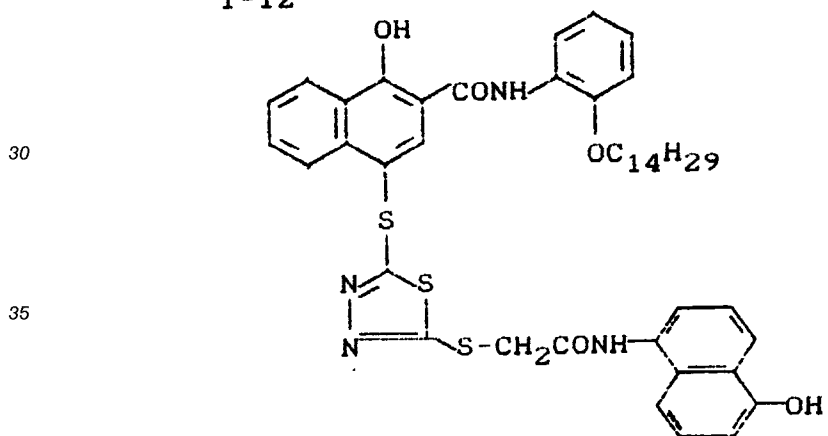
I-10



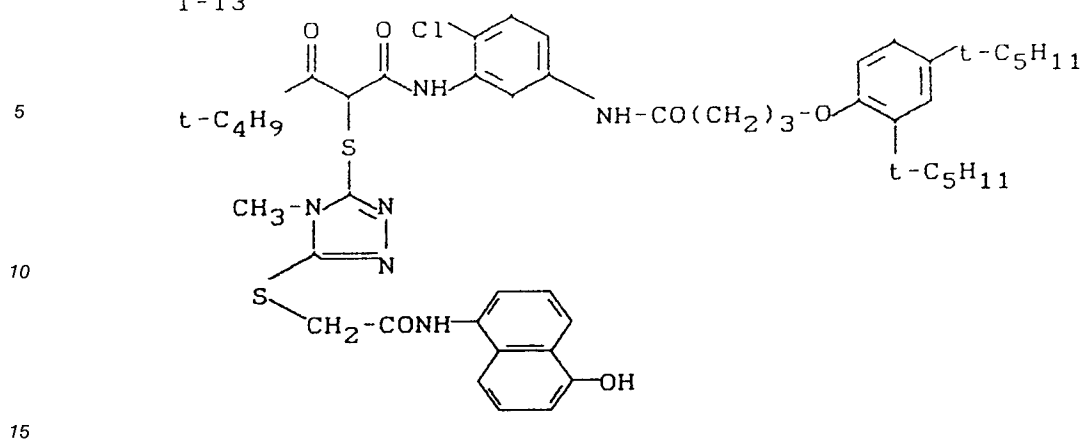
I-11



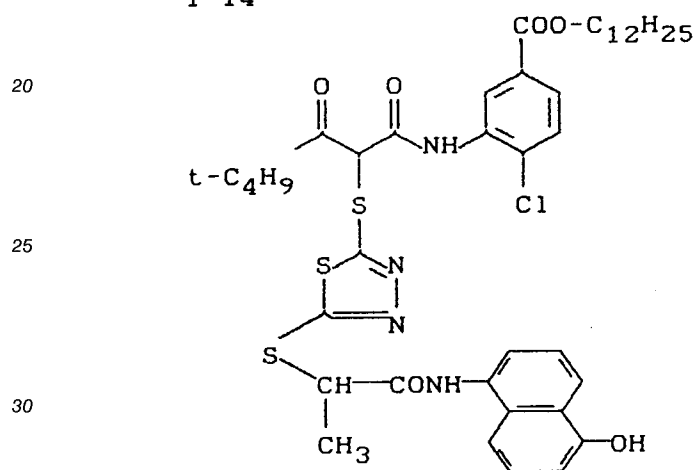
I-12



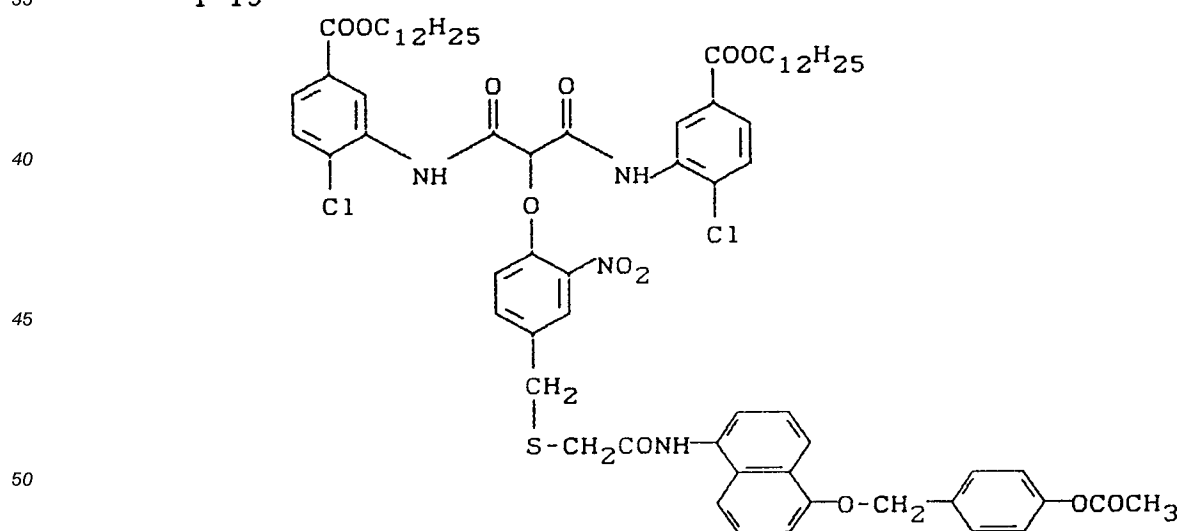
I-13



I-14



I-15



55

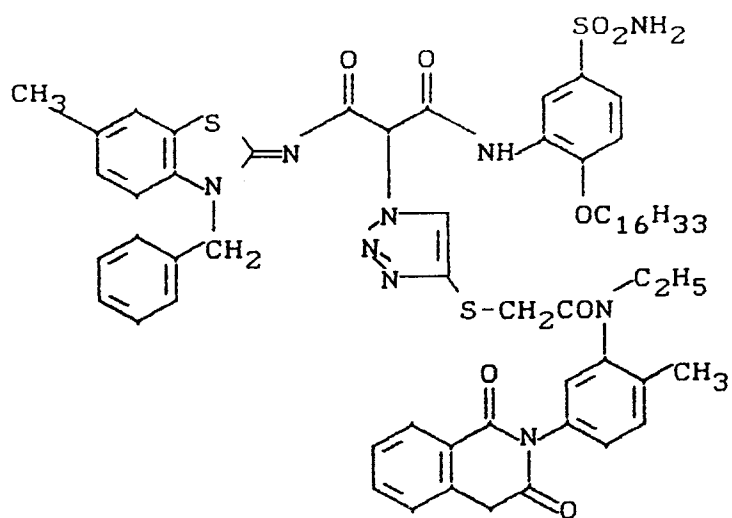
I-16

5

10

15

20



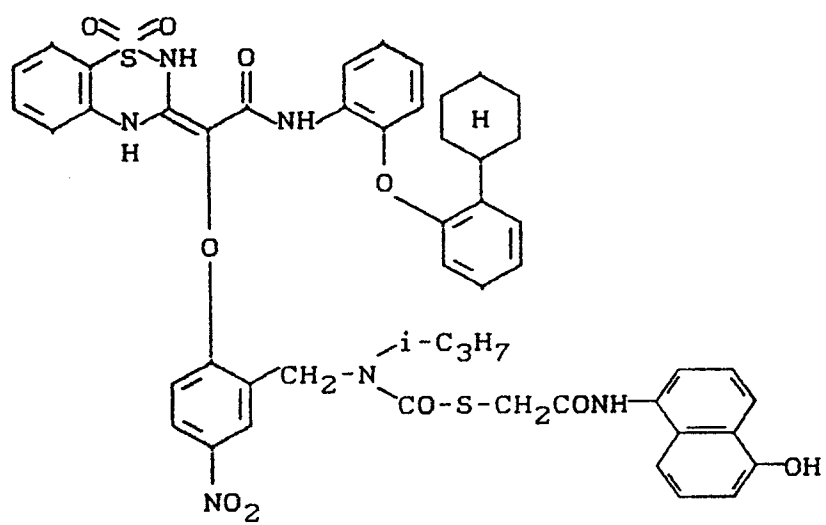
25

I-17

30

35

40



45

50

55

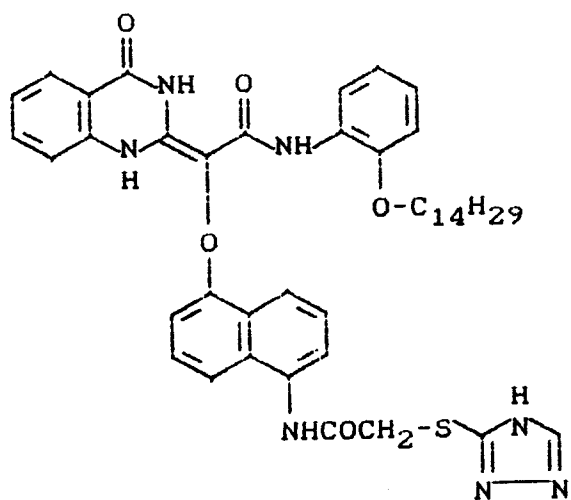
I-18

5

10

15

20



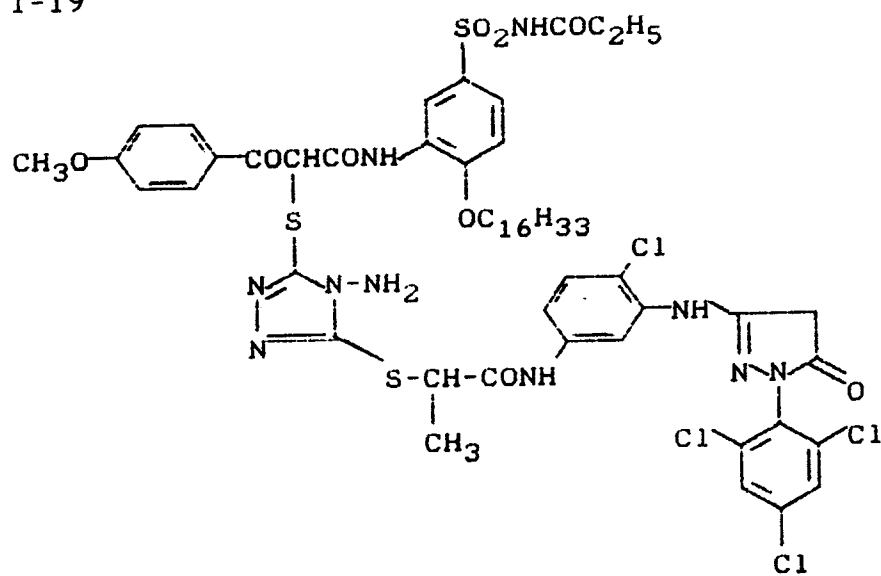
I-19

25

30

35

40

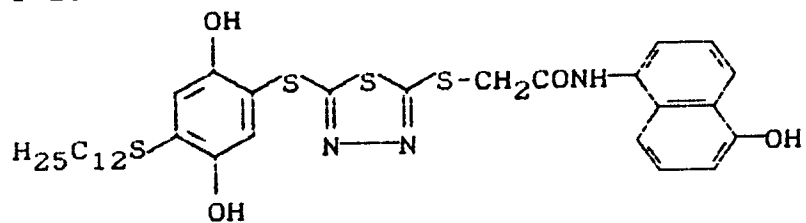


I-20

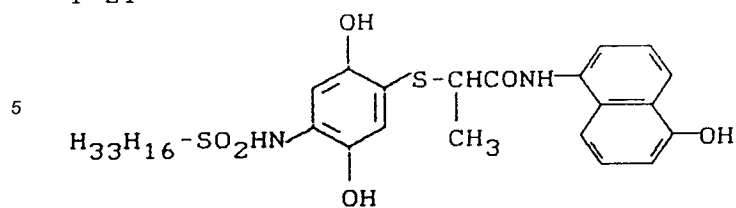
45

50

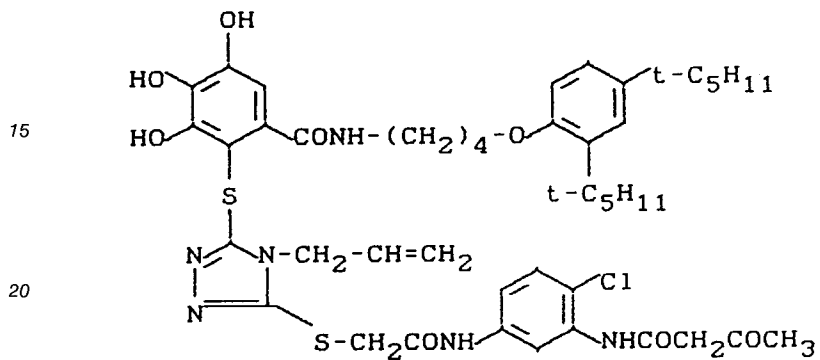
55



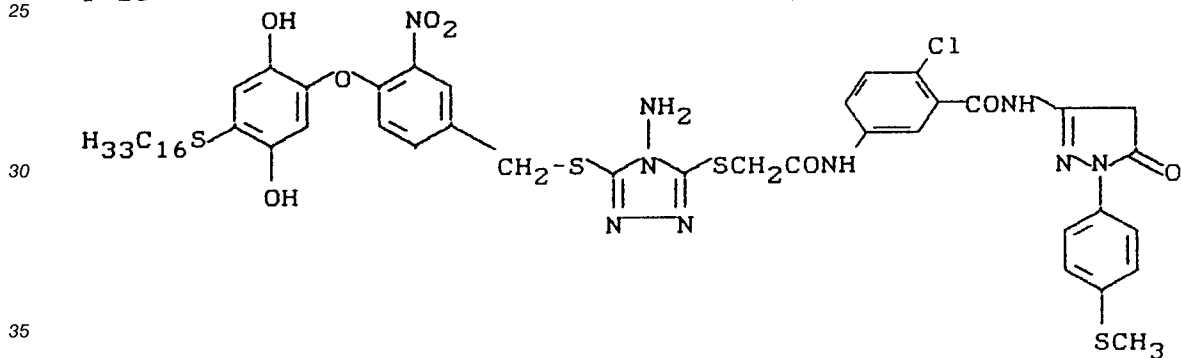
I-21



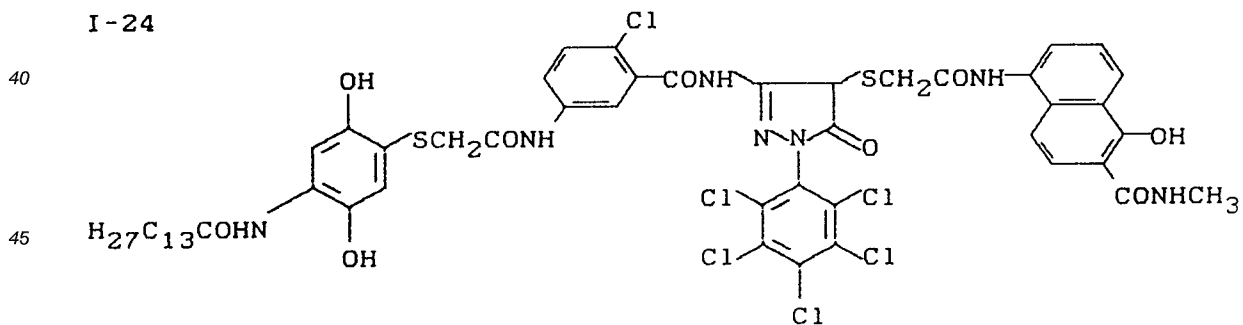
I-22



I-23

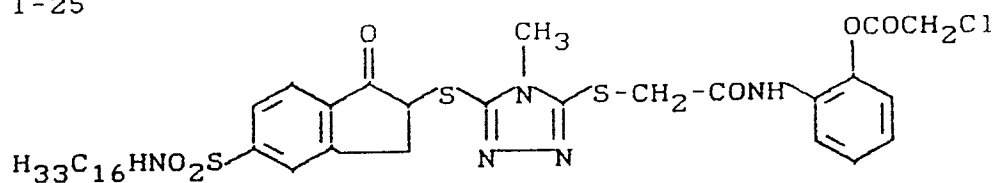


I-24



I-25

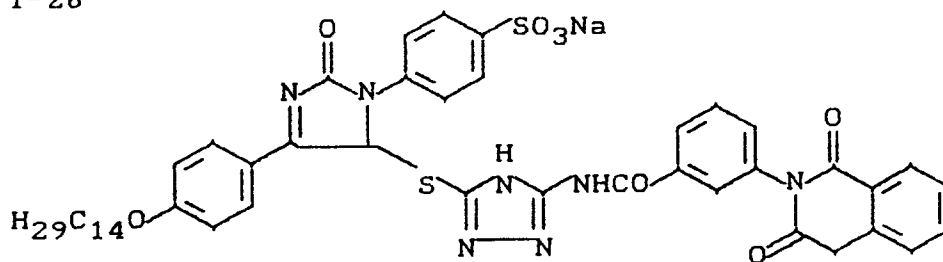
5



10

I-26

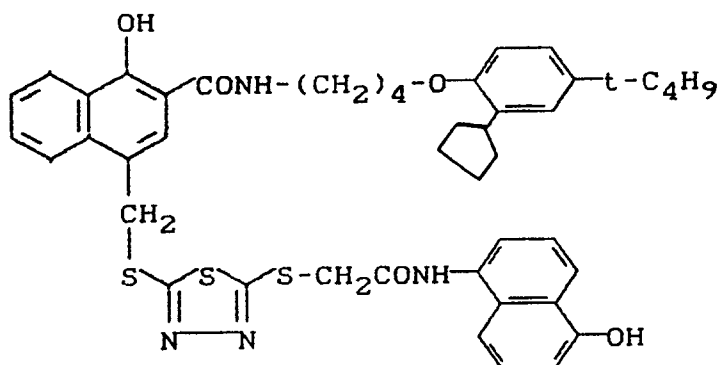
15



20

I-27

25

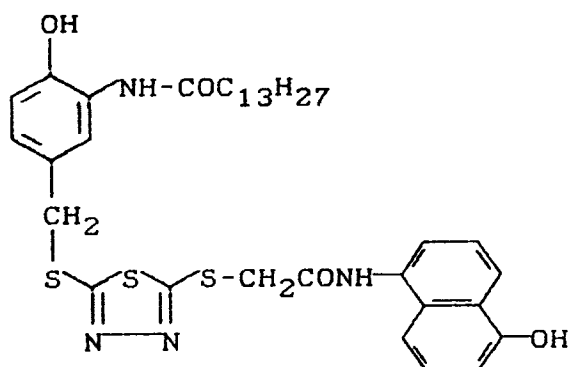


30

35

I-28

40



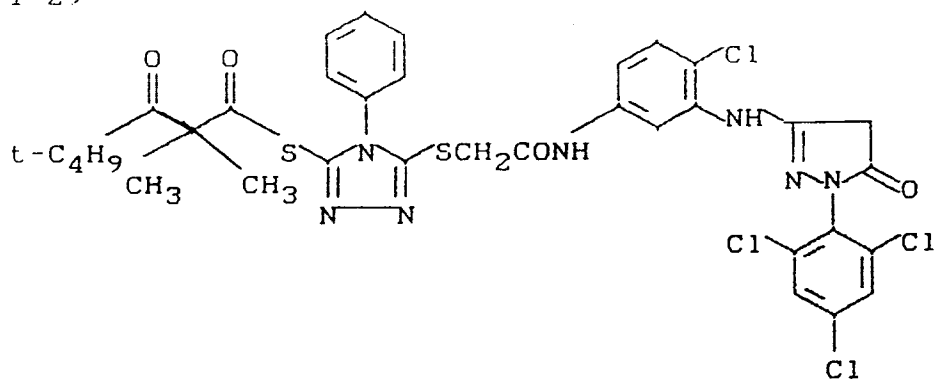
45

50

55

I-29

5

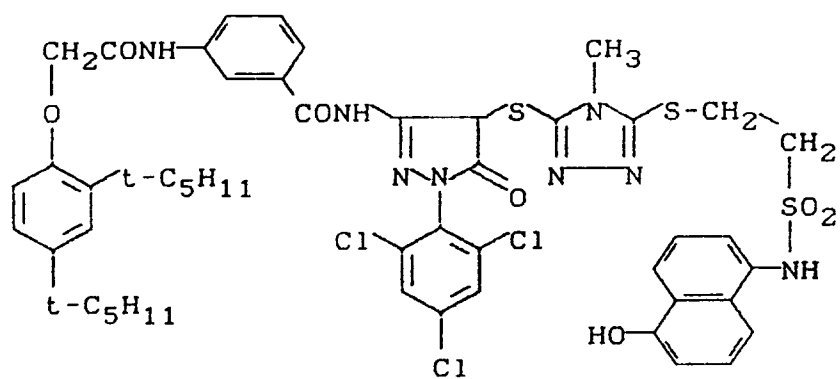


10

15

I-30

20

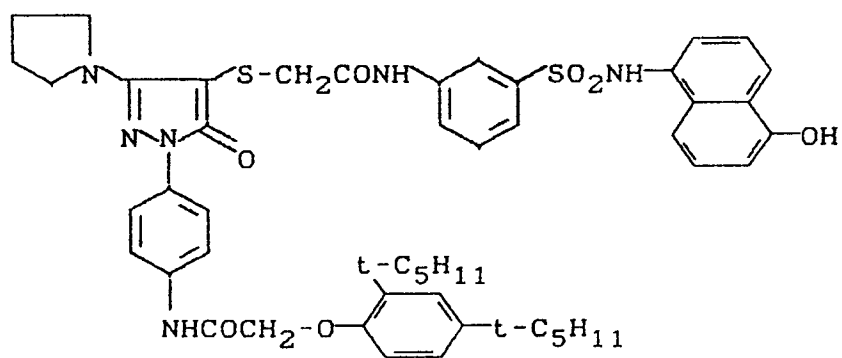


25

30

I-31

35



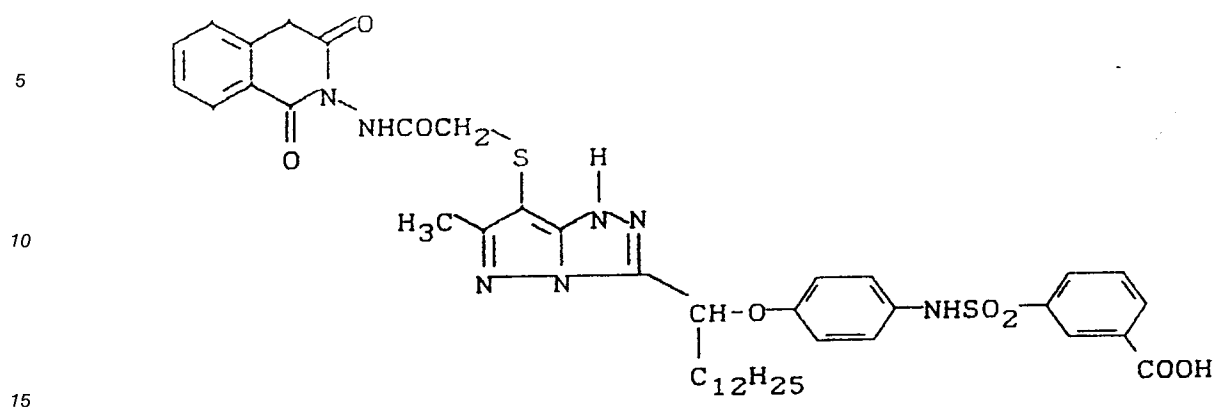
40

45

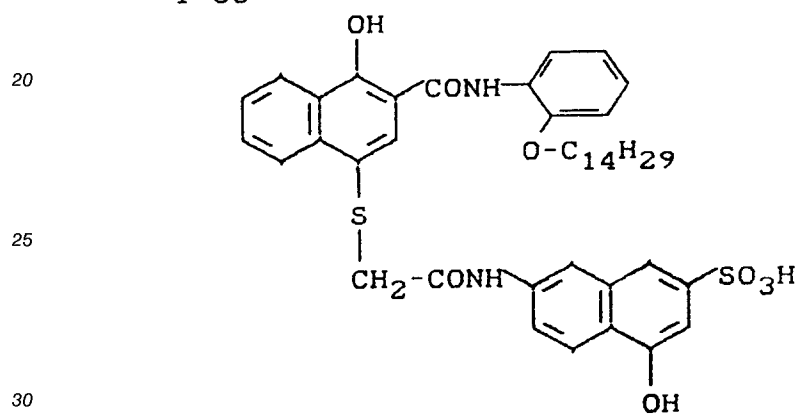
50

55

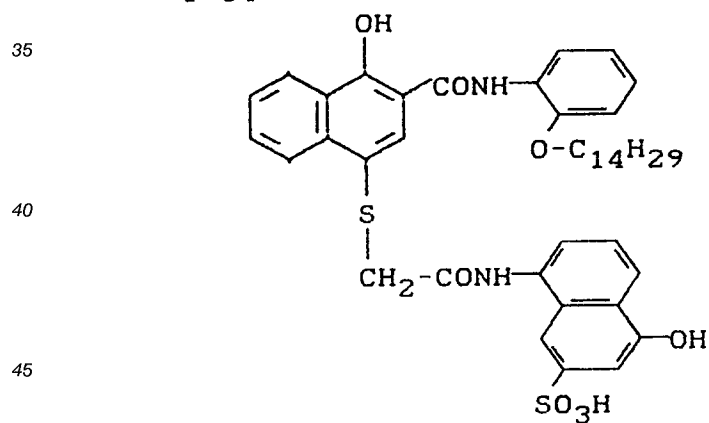
I-32



I-33



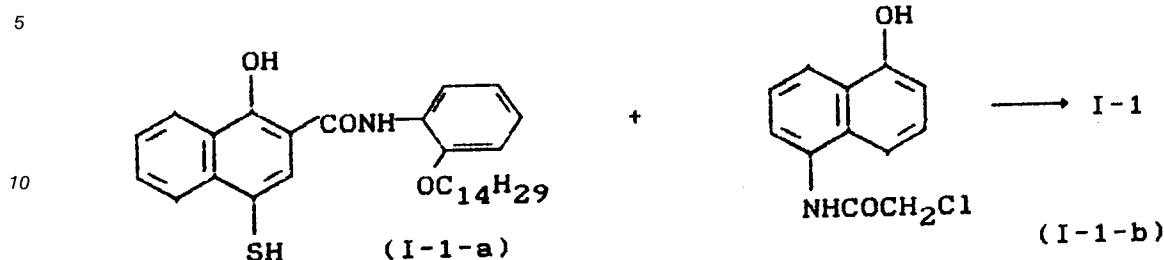
I-34



50

55

Herstellung der Verbindung I-1



15

30,6 g der Verbindung I-1-a und 14,1 g der Verbindung I-1-b werden in 200 ml Dimethylacetamid verrührt; dann werden 7,8 ml Tetramethylguanidin zugegeben und 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird zu einer Mischung von Eiswasser/wss. HCl gegeben und der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wird mit 200 ml 1-Chlorbutan heiß verrührt, nach Kühlen auf Raumtemperatur abfiltriert, mit 1-Chlorbutan gewaschen und mit 150 ml einer Mischung von Methanol/Ethylacetat/4:1 verrührt, filtriert und gewaschen.

20

Es werden 25,4 g der Verbindung I-1 erhalten, die bei 158 bis 161 °C schmilzt.

25

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

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

30

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

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.

35

Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind solche zu rechnen, die farblos sind, als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird (Maskenkuppler), und die Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbwidkleroxydationsprodukten im wesentlichen farblose Produkte ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbwidkleroxydationsprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei entweder direkt oder nachdem aus dem primär abgespaltenen Rest eine oder mehrere weitere Gruppen abgespalten worden sind (z.B. DE-A-27 03-145, DE-A-28 55 697, DE-A-31 05 026, DE-A-33 19 428), eine bestimmte erwünschte fotografische Wirksamkeit entfaltet, z.B. als Entwicklungsinhibitor (DIR-Kuppler).

40

45

DIR-Kuppler, die Entwicklungsinhibitoren vom Azoltyp, z.B. Triazole und Benzotriazole freisetzen, sind in DE-A-2 414 006, 2 610 546, 2 659 417, 2 754 281, 2 726 180, 3 626 219, 3 630 564, 3 636 824, 3 644 416 und 2 842 063 beschrieben. Weitere Vorteile für die Farbwidergabe, d.h., Farbtrennung und Farbreinheit, und für die Detailwidergabe, d.h., Schärfe und Körnigkeit, sind mit solchen DIR-Kupplern zu erzielen, die z.B. den Entwicklungsinhibitor nicht unmittelbar als Folge der Kupplung mit einem oxidierten Farbwidkleroxydationsprodukt abspalten, sondern erst nach einer weiteren Folgereaktion, die beispielsweise mit einer Zeitsteuergruppe erreicht wird. Beispiele dafür sind in DE-A-28 55 697, 32 99 671, 38 18 231, 35 18 797, in EP-A-157 146 und 204 175, in US-A-4 146 396 und 4 438 393 sowie in GB-A-2 072 363 beschrieben.

50

55

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

Bei Einsatz von DIR-Kupplern, insbesondere von solchen, die einen gut diffundierbaren Entwicklungsinhibitor abspalten, lassen sich durch geeignete Maßnahmen bei der optischen Sensibilisierung Verbesserungen der Farbwiedergabe, z.B. eine differenziertere Farbwiedergabe, erzielen, wie beispielsweise in EP-A-115 304, 167 173, GB-A-2 165 058, DE-A-3 700 419 und US-A-4 707 436 beschrieben.

5 Die DIR-Kuppler können in einem mehrschichtigen fotografischen Material den unterschiedlichsten Schichten zugesetzt werden, z.B. auch lichtunempfindlichen oder Zwischenschichten. Vorzugsweise werden sie jedoch den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten zugesetzt, wobei die charakteristischen Eigenschaften der Silberhalogenidemulsion, z.B. deren Iodidgehalt, die Struktur der Silberhalogenidkörper oder deren Korngrößenverteilung von Einfluß auf die erzielten fotografischen Eigenschaften sind. Der  
10 Einfluß der freigesetzten Inhibitoren kann beispielsweise durch den Einbau einer Inhibitorfängerschicht gemäß DE-A-24 31 223 begrenzt werden. Aus Gründen der Reaktivität oder Stabilität kann es vorteilhaft sein, einen DIR-Kuppler einzusetzen, der in der jeweiligen Schicht, in der er eingebracht ist, eine von der in dieser Schicht zu erzeugenden Farbe abweichende Farbe bei der Kupplung bildet.

Es kann vorteilhaft sein, die Wirkung einer aus einem Kuppler abgespaltenen fotografisch wirksamen  
15 Gruppe dadurch zu modifizieren, daß eine intermolekulare Reaktion dieser Gruppe nach ihrer Freisetzung mit einer anderen Gruppe gemäß DE-A-3 506 805 eintritt.

Da bei den Verbindungen der Formel I und den DIR-Kupplern hauptsächlich die Wirksamkeit des bei der Kupplung freigesetzten Restes erwünscht ist und es weniger auf die farbbildenden Eigenschaften dieser Kuppler ankommt, sind auch solche Substanzen geeignet, die bei der Kupplung im wesentlichen farblose  
20 Produkte ergeben (DE-A-1 547 640).

Das Material kann weiterhin von Kupplern verschiedene Verbindungen enthalten, die beispielsweise einen Entwicklungsinhibitor, einen Entwicklungsbeschleuniger, einen Bleichbeschleuniger, einen Entwickler, ein Silberhalogenidlösungsmittel, ein Schleiermittel oder ein Antischleiermittel in Freiheit setzen können, beispielsweise sogenannte DIR-Hydrochinone und andere Verbindungen, wie sie beispielsweise in US-A-4  
25 636 546, 4 345 024, 4 684 604 und in DE-A-3 145 640, 2 515 213, 2 447 079 und in EP-A-198 438 beschrieben sind. Diese Verbindungen erfüllen die gleiche Funktion wie die DIR-, DAR- oder FAR-Kuppler, außer daß sie keine Kupplungsprodukte bilden.

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise in DE-C-1 297 417, DE-A-24 07 569, DE-A-31 48 125, DE-A-32 17 200, DE-A-33 20 079, DE-A-33 24 932, DE-A-33 31 743, DE-A-33 40 376, EP-A-27 284, US-A-4  
30 080 211 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 Silberhalogindemulsionsschichten kann in der Weise erfolgen, daß zunächst von der betreffenden Verbindung eine Lösung, eine Dispersion oder eine  
35 Emulsion hergestellt und dann der Gießlösung für die betreffende Schicht zugefügt wird. Die Auswahl des geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmittel 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-2 609 741 und DE-A-2 609 742 beschrieben.

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

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

Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Gießlösung eingebracht werden.  
45 Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A-2 541 230, DE-A-2 541 274, DE-A-2 835 856, EP-A-0 014 921, EP-A-0 069 671, EP-A-0 130 115, US-A-4 291 113.

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

Geeignete Ölbildner sind z.B. Phthalsäurealkylester, Phosphonsäureester, Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoesäureester, Amide, Fettsäureester, Trimesinsäureester, Alkohole, Phenole, Anilinderivate und Kohlenwasserstoffe.  
50

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

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

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

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

Geeignete Mittel, die auch Scavenger oder EOP-Fänger genannt werden, werden in Research Disclosure 17.643/1978, Kapitel VII, 17.842/1979, Seite 94-97 und 18.716/1979, Seite 650 sowie in EP-A-69 070, 98 072, 124 877, 125 522 und in US-A-463 226 beschrieben.

Liegen mehrere Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung vor, so können sich diese hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, insbesondere was Art und Menge der Silberhalogenidkörnchen betrifft unterscheiden. Im allgemeinen wird die Teilschicht mit höherer Empfindlichkeit von Träger entfernter angeordnet sein als die Teilschicht mit geringerer Empfindlichkeit. Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung können zueinander benachbart oder durch andere Schichten, z.B. durch Schichten anderer spektraler Sensibilisierung getrennt sein. So können z.B. alle hochempfindlichen und alle niedrigempfindlichen Schichten jeweils zu einem Schichtpaket zusammengefaßt sein (DE-A 1 958 709, DE-A 2 530 645, DE-A 2 622 922).

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

Die Schichten des fotografischen Materials können mit den üblichen Härtungsmitteln gehärtet werden. Geeignete Härtungsmittel sind z.B. Formaldehyd, Glutaraldehyd und ähnliche Aldehydverbindungen, Diacetyl, Cyclopentadion und ähnliche Ketonverbindungen, Bis-(2-chlorethylharnstoff), 2-Hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die reaktives Halogen enthalten (US-A 3 288 775, US-A-2 732 303, GB-A-974 723 und GB-A 1 167 207) Divinylsulfonverbindungen, 5-Acetyl-1,3-diacryloylhexahydro-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die eine reaktive Olefinbindung enthalten (US-A 3 635 718, US-A-3 232 763 und GB-A 994 869); N-Hydroxymethylphthalimid und andere N-Methylolverbindungen (US-A 2 732 316 und US-A 2 586 168); Isocyanate (US-A 3 103 437); Aziridinverbindungen (US-A 3 017 280 und US-A 2 983 611); Säurederivate (US-A 2 725 294 und US-A 2 725 295); Verbindungen vom Carbodiimidtyp (US-A 3 100 704); Carbamoylpyridiniumsalze (DE-A 2 225 230 und DE-A 2 439 551); Carbamoyloxypyridiniumverbindungen (DE-A-2 408 814); 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 Mucochloraldehyd; Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Di-chlordioxan; und anorganische Härter, wie Chromalaun und Zirkonsulfat.

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

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

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

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

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

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

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

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Colornegativfarbentwicklung wurde hergestellt (Schichtaufbau 1A), indem auf einen transparenten Schichtträger aus Celluloseacetat 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> mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden stabilisiert.

##### 35 1. Schicht (Antihalo-Schicht)

0,3 g schwarzes kolloidales Silber

1,2 g Gelatine

0,4 g UV-Absorber UV 1

0,02 g Trikresylphosphat (TKP)

##### 40 2. Schicht (Mikrat-Zwischenschicht)

0,25 g AgNO<sub>3</sub> einer Mikrat-Ag(Br,J)-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,07 µm, 0,5 Mol-% Iodid

1,0 g Gelatine

##### 3. Schicht (niedrig-rotempfindliche Schicht)

2,7 g AgNO<sub>3</sub> einer spektral rotsensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion mit 4 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 µm

2,0 g Gelatine

0,88 g farbloser Kuppler C1

0,02 g DIR-Kuppler D 1

0,05 g farbiger Kuppler RC-1

50 0,07 g farbiger Kuppler YC-1

0,75 g TKP

##### 4. Schicht (hoch-rotempfindliche Schicht)

2,2 g AgNO<sub>3</sub> der spektral rotsensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion, 12 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 1,0 µm,

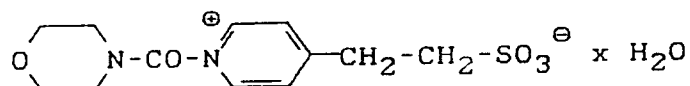
55 1,8 g Gelatine

0,19 g farbloser Kuppler C 2

0,17 g TKP

5. Schicht (Zwischenschicht)  
 0,4 g Gelatine  
 0,15 g Weißkuppler W-1  
 0,06 g Aluminiumsalz der Aurintricarbonsäure
- 5 6. Schicht (niedrig-grünempfindliche Schicht)  
 1,9 g AgNO<sub>3</sub> einer spektral grünsensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion, 4 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,35 μm  
 1,8 g Gelatine  
 0,54 g farbloser Kuppler M-1  
 10 0,24 g DIR-Kuppler D-1  
 0,065 g farbiger Kuppler YM-1  
 0,6 g TKP
7. Schicht (hoch-grünempfindliche Schicht)  
 1,25 g AgNO<sub>3</sub> einer spektral grünsensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion, 9 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,8 μm,  
 15 1,1 g Gelatine  
 0,195 g farbloser Kuppler M-2  
 0,05 g farbiger Kuppler YM-2  
 0,245 g TKP
- 20 8. Schicht (Gelbfilterschicht)  
 0,09 g gelbes kolloidales Silber  
 0,25 g Gelatine  
 0,08 g Scavenger SC1  
 0,40 g Formaldehydfänger FF-1  
 25 0,08 g TKP
9. Schicht (niedrig-blauempfindliche Schicht)  
 0,9 g einer spektral blausensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion, 6 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,6 μm  
 2,2 g Gelatine  
 30 1,1 g farbloser Kuppler Y-1  
 0,037 g DIR-Kuppler D-1  
 1,14 g TKP
10. Schicht (hoch-blauempfindliche Schicht)  
 0,6 g AgNO<sub>3</sub> einer spektral blausensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion, 10 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 1,2 μm,  
 35 0,6 g Gelatine  
 0,2 g farbloser Kuppler Y-1  
 0,003 g DIR-Kuppler D-1  
 0,22 g TKP
- 40 11. Schicht (Mikrat-Schicht)  
 0,06 g AgNO<sub>3</sub> einer Mikrat-Ag(Br,J)-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,06 μm, 0,5 Mol-% Iodid,  
 1 g Gelatine  
 0,3 g UV-Absorber UV-2  
 0,3 g TKP
- 45 12. Schicht (Schutz- und Härtungsschicht)  
 0,25 g Gelatine  
 0,75 g Härtungsmittel der Formel

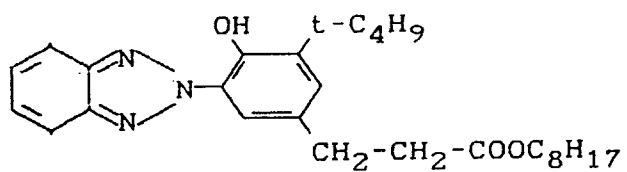
50



55 Sodaß der Gesamtschichtaufbau nach der Härtung einen Quelfaktor  $\leq 3,5$  hatte.  
 Im Beispiel 1 verwendete Substanzen:

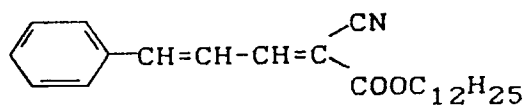
UV-1

5



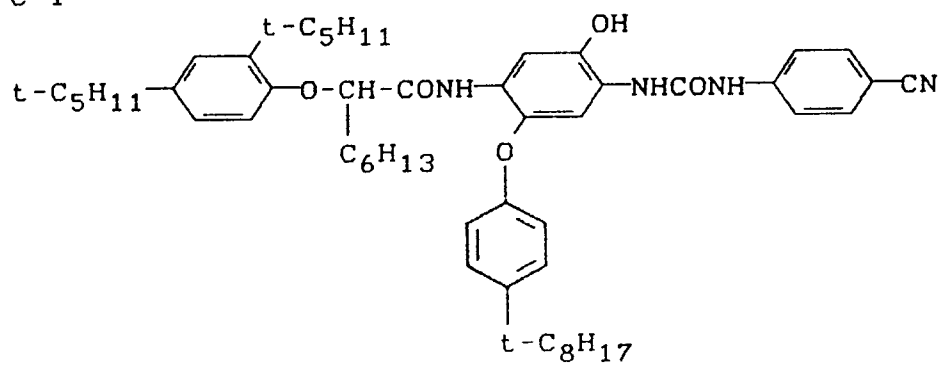
UV-2

10



C 1

15



20

25

30

35

40

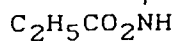
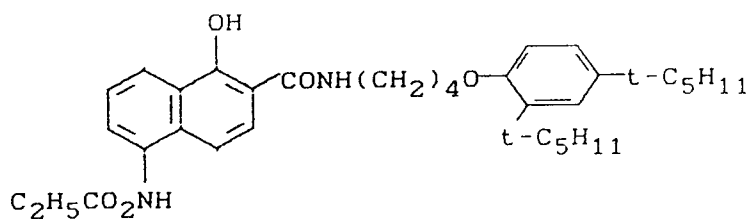
45

50

55

C 2

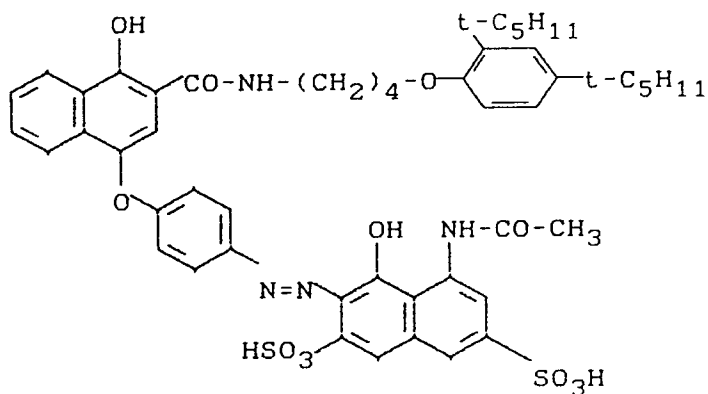
5



10

RC-1

15



20

25

M-1

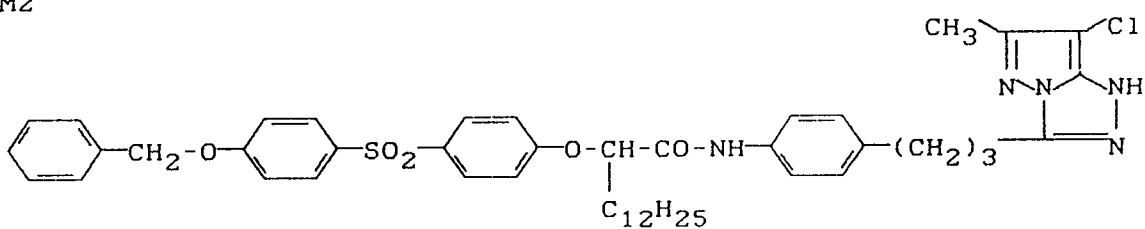
30



35

M2

40



45

50

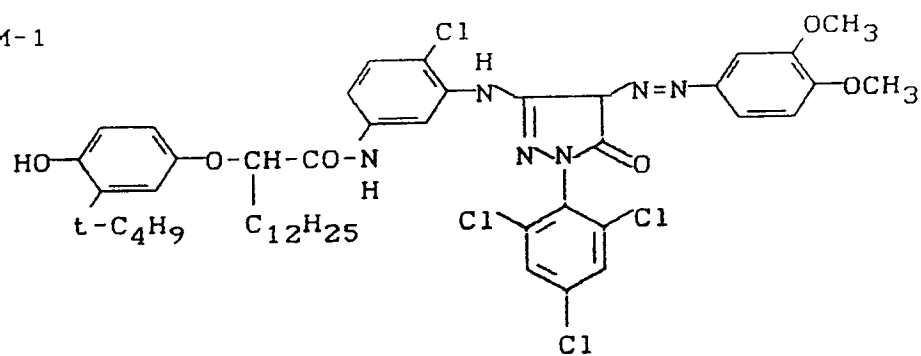
55

YM-1

5

10

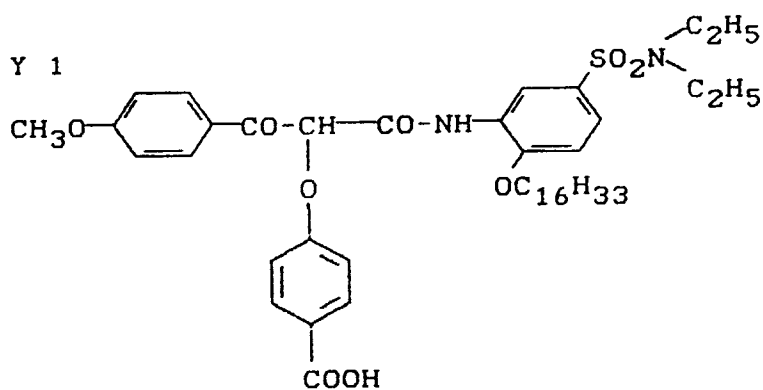
15



Y 1

20

25



30

D-1

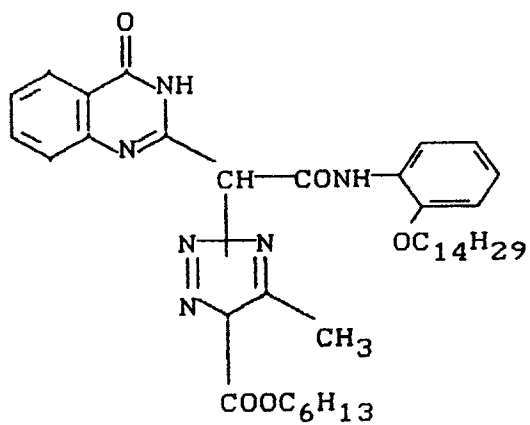
35

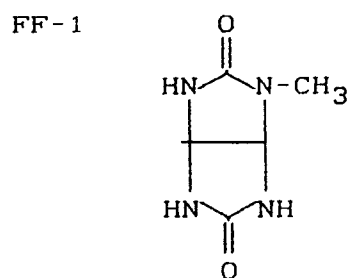
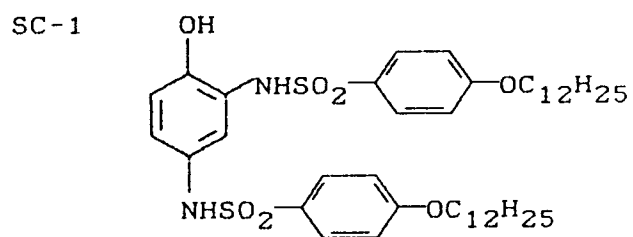
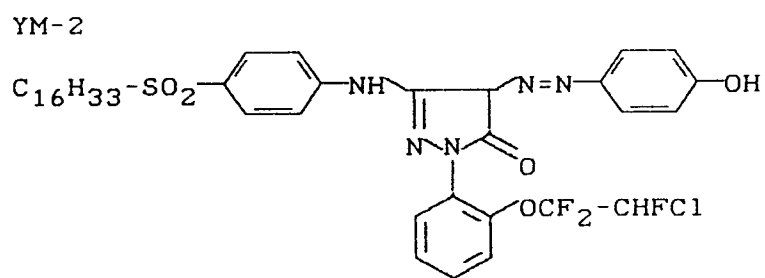
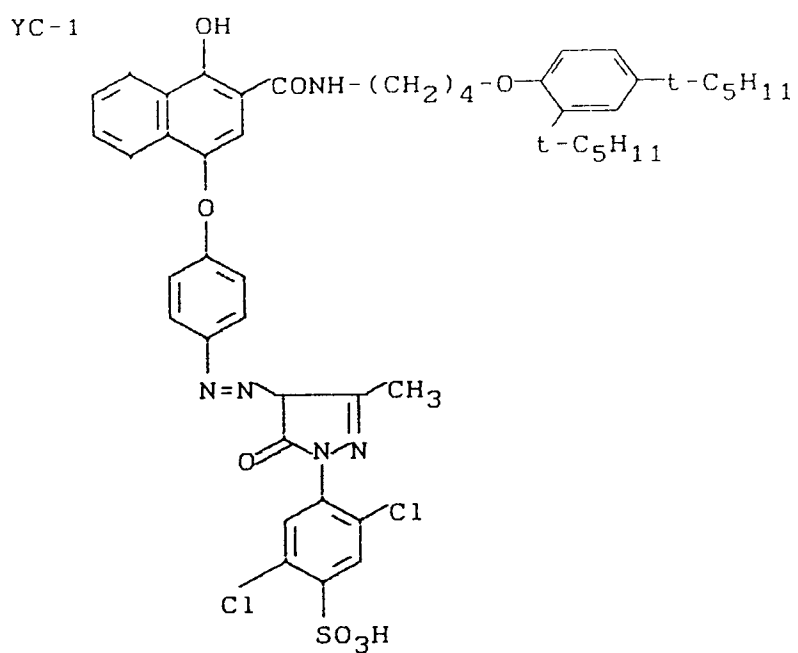
40

45

50

55

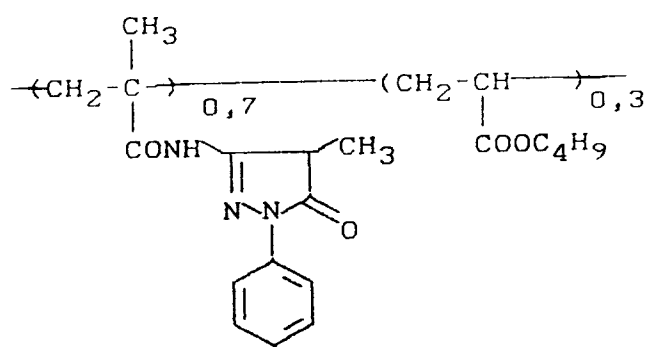




W-1

5

10

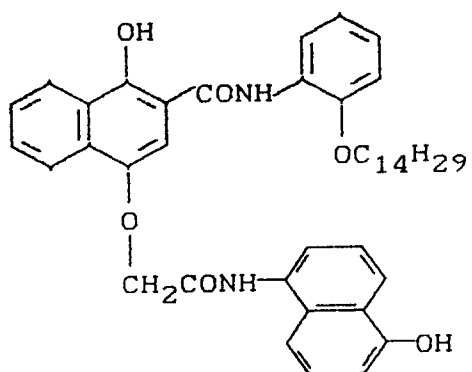


V-1

15

20

25



V-2

30

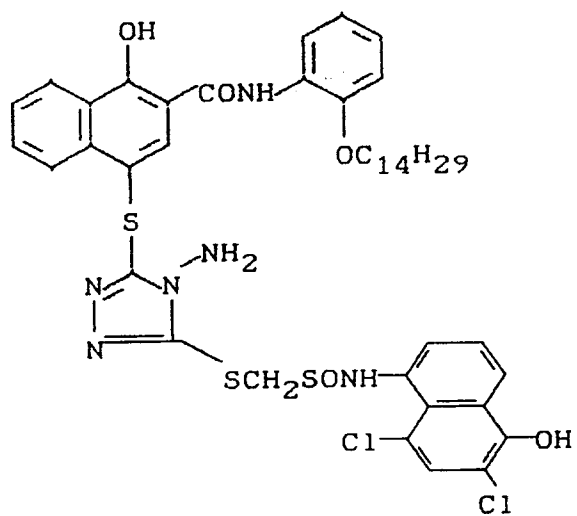
35

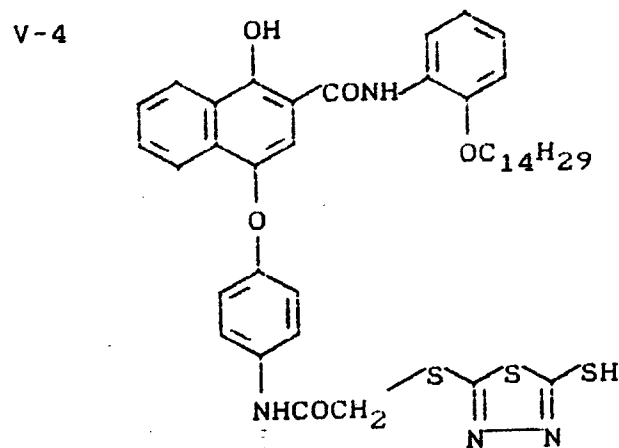
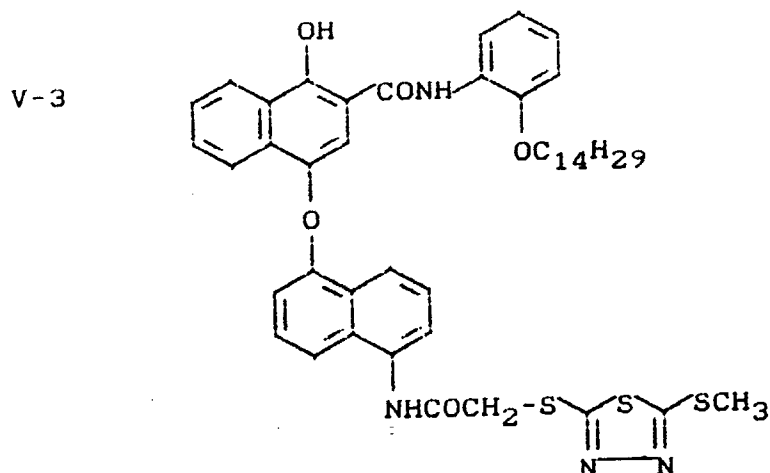
40

45

50

55





Bei den Schichtaufbauten 1B-1K wurde in die 10. Schicht zusätzlich eine erfindungsgemäße Verbindung oder eine Vergleichsverbindung in einer Menge von 4,25  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  gegeben. Die Verbindungen und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Nach Aufbelichten eines Graukeils wird die Entwicklung nach "The British Journal of Photography", 1974, Seiten 597 und 598 durchgeführt.

Tabelle 1

Material	Verbindung	relative Empfindlichkeit Gelb	Bemerkung
1A	-	100	Vergleich
1B	V1	99	"
1C	V2	100	"
1D	V3	99	"
1E	V4	101	"
1F	I-1	115	Erfindung
1G	I-5	113	"
1H	I-12	109	"
1I	I-19	110	"
1K	I-20	107	"

Wie man sieht, erfolgt bei den erfindungsgemäßen Verbindungen eine Empfindlichkeitssteigerung.

## Beispiel 2

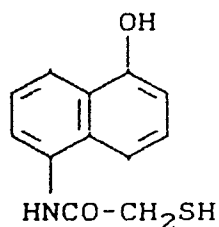
Bei den Materialien 2B bis 2G wird in die 4., 7. und 10. Schicht des Schichtaufbau 2 jeweils eine erfindungsgemäße Verbindung oder eine Vergleichsverbindung in einer Menge von  $4,25 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  je Schicht gegeben. Die Verbindungen und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Ein Teil des Materials wird 2 Wochen bei  $60^\circ\text{C}$  und 35 % relativer Feuchte aufbewahrt, ein anderer Teil des Materials wird bei Raumklima ( $23^\circ\text{C}$  60 % rF) gelagert. Alle Materialien werden, wie unter Beispiel 1 beschrieben, belichtet und verarbeitet. Die Schleierzunahme des wärmer gelagerten Materials gegenüber dem bei Raumklima gelagerten Material wird als Maß für die Instabilität gewertet.

Tabelle 2

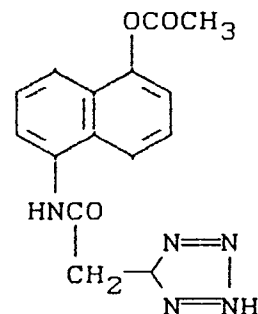
Material	Kuppler	Schleierzunahme nach Lagerung bei $23^\circ\text{C}$ , 60 % rF			Bemerkung
		gb	pp	bg	
2A=1A	-	8	1	3	Vergleich
2B	V-5	15	10	7	"
2C	V-6	10	4	6	"
2D	V-7	31	14	10	"
2E	I-1	9	1	3	Erfindung
2F	I-8	8	2	4	"
2G	I-17	7	2	3	"

gb = Gelb, pp = Purpur, bg = Blaugrün.

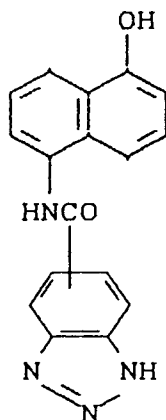
V-5



V-6



V-6



Wie man sieht, ergibt sich bei den Vergleichsverbindungen eine starke Schleierzunahme, während die erfindungsgemäßen Verbindungen das Lagerverhalten des Referenzmaterials 2A zeigen.

Beispiel 3

Es wurde ein Material hergestellt, dessen 1. bis 8. und 11. Schicht dem Material nach Beispiel 1A entsprechen.

- 5 Schicht 9 (1. blauempfindliche Schicht, gering empfindlich)  
blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (6 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,60 µm) aus  
0,75 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
2,2 g Gelatine
- 10 1,1 g Gelbkuppler Y-2  
0,034 g DIR-Kuppler D-1  
1,1 g TKP
- Schicht 10 (2. blauempfindliche Schicht, hochempfindlich),  
15 blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (10 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 1,20 µm) aus  
0,48 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
0,6 g Gelatine  
0,2 g Gelbkuppler Y-2  
0,003 g DIR-Kuppler D-1
- 20 0,22 g TKP  
0,003 g Verbindung I-6

Material mit Schichtaufbau 1A und Material nach Beispiel 3 wurden wie unter Beispiel 1 beschrieben, belichtet und verarbeitet. Die sensitometrischen Ergebnisse sind in Tabelle 3 niedergegeben. Zusätzlich ist dort als Schärfeparameter die Kantenübertragungsfunktion (KÜF) eines Balkenrasters mit 40 Linienpaaren pro mm im Verhältnis zur Eingangsmodulation (= 100) angegeben.

Tabelle 3

Material	Bemerkung	rel. Empfindlichkeit			KÜF bei 40 Lp/mm	
		gb	pp	bg	pp	bg
1A	Vergleich	100	100	100	70	25
3	Erfindung	101	99	101	75	28

Wie man sieht, zeigt das erfindungsgemäße Material bei gleicher Empfindlichkeit mit niedrigerer Silbermenge eine verbesserte Schärfe.

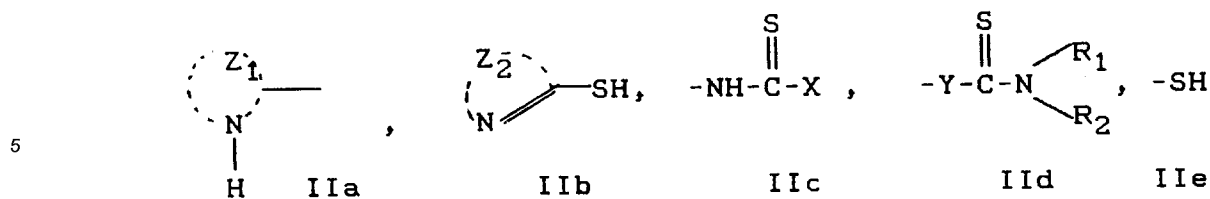
Patentansprüche

1. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial vom Negativtyp, bei dem wenigstens eine Silberhalogenidemulsionsschicht eine Verbindung der Formel



- enthält, wobei
- A einen Ballastrest,
  - B den Rest einer Verbindung, die bei der Entwicklung unter Abspaltung von (T<sub>1</sub>)<sub>m</sub>-(COUP-D)-T<sub>2</sub>)<sub>n</sub> reagiert,
  - 50 T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub> Zeitsteuerglieder, die bei der Entwicklung abgespalten werden können,
  - m, n 0 oder 1,
  - COUP den Rest eines 4-Äquivalent-Kupplers und
  - D eine silberaffine Gruppe bedeuten.

2. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1 worin D den Formeln IIa bis IIe entspricht:



- 10      worin  
       Z<sub>1</sub>      die restlichen Glieder zur Vervollständigung eines vorzugsweise 5- oder 6-gliedrigen Ringes, der wenigstens ein weiteres Heteroatom wie ein Stickstoff- oder Schwefelatom enthält,  
       Z<sub>2</sub>      die restlichen Glieder zur Vervollständigung eines vorzugsweise 5- oder 6-gliedrigen Ringes,  
 15      X        -NH<sub>2</sub>, -NHR,



- Y        -NH-NH<sub>2</sub>, -NH-NHR, -SR, -OR  
       R        -S-, -NR-, -O-,  
       R        einen aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest und  
 25      R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>    H, einen aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest oder gemeinsam die restlichen Glieder eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes  
 bedeuten.

30      3.      Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, wobei A-B der Rest eines 2-Äquivalentkupplers ist, der an die Kupplungsstelle gebunden den Rest (T<sub>1</sub>)<sub>m</sub>-(COUP-D)-(T<sub>2</sub>)<sub>n</sub> enthält, der über die silberaffine Gruppe D mit B verknüpft ist, wobei COUP-D keinen diffusionsfest-machenden Ballastrest enthält.

35      4.      Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, wobei die Verbindung der Formel I in einer Menge von 0,0005 bis 0,05 mmol/m<sup>2</sup> fotografisches Material eingesetzt wird.

40      5.      Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, das wenigstens zwei rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Empfindlichkeit, wenigstens zwei grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Empfindlichkeit und wenigstens zwei blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Empfindlichkeit enthält, wobei wenigstens eine hochempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht eine Verbindung der Formel I enthält.

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 377 181 (AGFA-GEVAERT AG) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 7, Zeile 43 * ----	1-5	G03C7/32 G03C7/305
A	EP-A-0 358 071 (AGFA-GEVAERT AG) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 25 * -----	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>MÜNCHEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>13. Februar 1995</b>	Prüfer <b>Markowski, V</b>
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> 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 Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	