

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 687 952 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95108348.4**

51 Int. Cl.⁸: **G03C 7/388**, G03C 7/32,
G03C 7/392

22 Anmeldetag: **31.05.95**

30 Priorität: **13.06.94 DE 4420520**

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

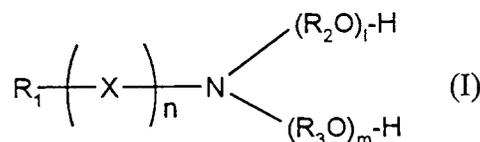
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.12.95 Patentblatt 95/51

72 Erfinder: **Weber, Beate, Dr.**
Johannisberg 16
D-42799 Leichlingen (DE)
Erfinder: **Geiger, Markus, Dr.**
Sperberstr. 14
D-40764 Langenfeld (DE)
Erfinder: **Helling, Günter, Dr.**
In der Hildscheid 16
D-51519 Odenthal (DE)
Erfinder: **Hagemann, Jörg, Dr.**
Augustastr. 7
D-51065 Köln (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

54 **Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial**

57 Ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, bei dem wenigstens ein Kuppler in einem Kupplerlösungsmittel der Formel



worin

R₁ Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl oder Cycloalkenyl,

R₂, R₃ Alkylen oder Alkenylen,

X CO, NHCO oder SO₂,

n 0 oder 1 und

l, m eine Zahl 1 bis 5 bedeuten, gelöst oder dispergiert ist,

zeichnet sich durch eine steile Gradation und verbesserte Maximaldichte aus.

EP 0 687 952 A2

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem neuartigen Kupplerlösungsmittel.

Farbfotografische Silberhalogenidmaterialien die nach dem chromogenen Verfahren Farbbilder liefern, enthalten üblicherweise wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine grünempfindliche, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens eine rotempfindliche, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht. Die Kuppler sind üblicherweise in feinen Tröpfchen eines sogenannten Kupplerlösungsmittels gelöst oder dispergiert.

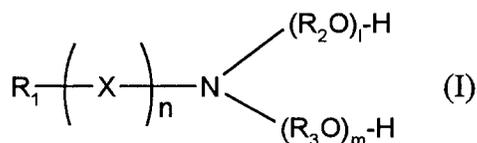
Geeignete und gebräuchliche Kupplerlösungsmittel sind z.B. Trikresylphosphat (TKP), Dibutylphthalat (DBP), aber auch Fettsäureamide wie Diethylauramid.

Mit diesen Kupplerlösungsmitteln werden noch keine ausreichend steile Gradation sowie noch keine ausreichend hohen Maximaldichten erhalten.

Aufgabe der Erfindung war daher die Bereitstellung neuer Kupplerlösungsmittel, mit denen verbesserte Maximaldichten und steilere Gradationen erzielt werden, die aber die Farbstoffstabilität nicht beeinträchtigen dürfen.

Es wurde nun gefunden, daß sich diese Aufgabe mit den nachstehend angegebenen Verbindungen der Formel (I) lösen läßt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial der eingangs genannten Art, das dadurch gekennzeichnet ist, daß wenigstens ein Kuppler in einer Verbindung der Formel (I) gelöst oder dispergiert ist,



worin

R₁ Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl oder Cycloalkenyl,

R₂, R₃ Alkylen oder Alkenylen,

X CO, NHCO oder SO₂,

n 0 oder 1 und

l, m eine Zahl 1 bis 5 bedeuten.

NHCO-Gruppen für X sind mit ihrem Stickstoffatom mit R₁ verknüpft.

Alkyl und Alkenyl können geradkettig oder verzweigt, unsubstituiert oder substituiert sein.

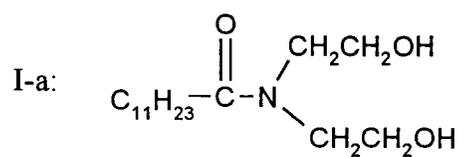
Vorzugsweise ist R₁ lineares oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit ≥ 8 C-Atomen.

R₂ und R₃ sind vorzugsweise identisch und bedeuten bevorzugt geradkettiges oder verzweigtes C₂-C₈-Alkylen.

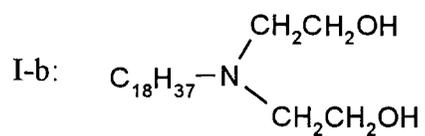
l und m sind bevorzugt 1.

Beispiele erfindungsgemäßer Kupplerlösungsmittel sind.

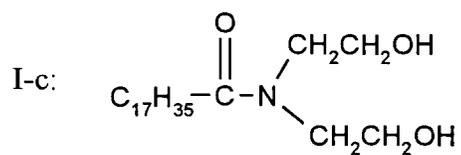
5



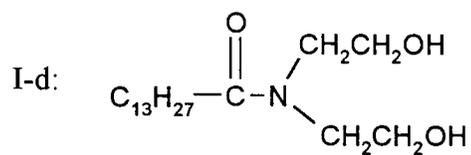
10



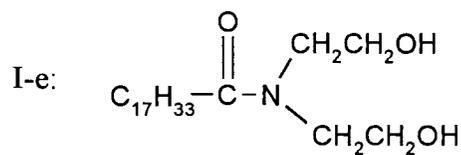
15



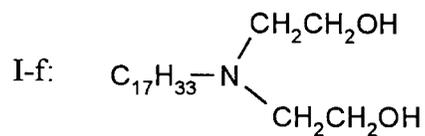
20



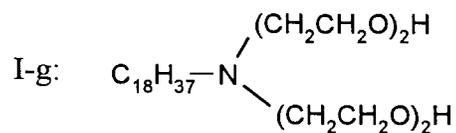
25



30

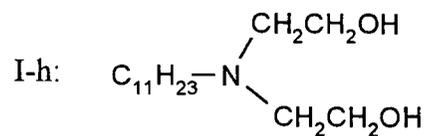


35



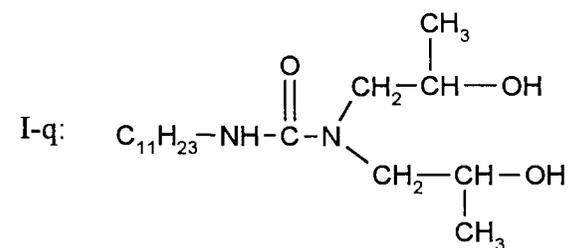
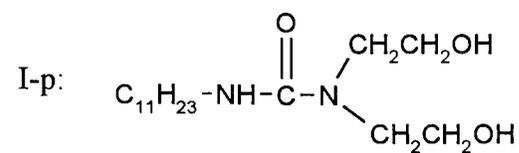
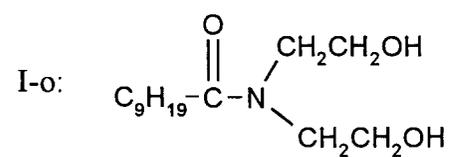
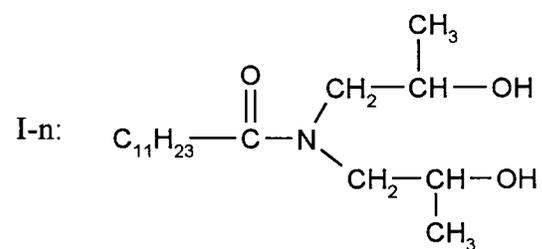
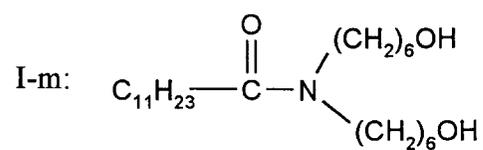
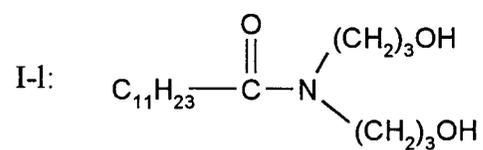
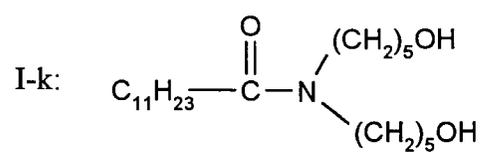
40

45



50

55



5

10

15

20

25

30

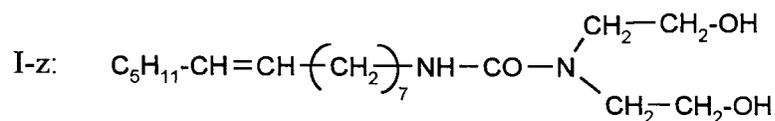
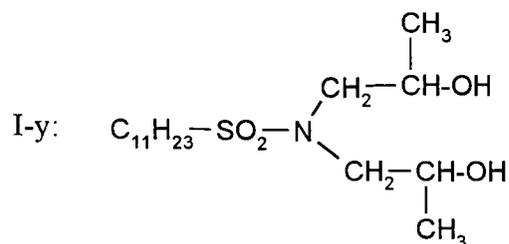
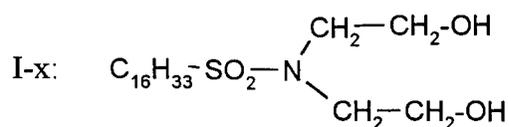
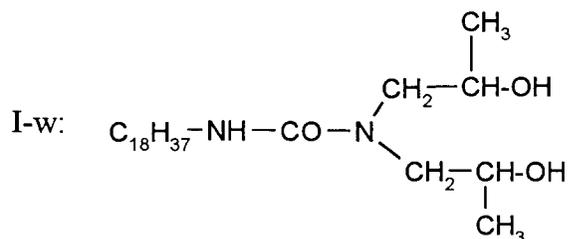
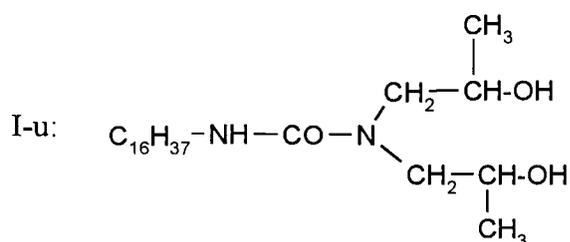
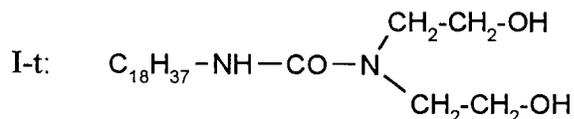
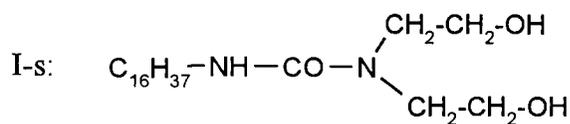
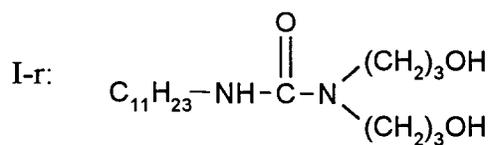
35

40

45

50

55



55 Die Kuppler werden üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 100 mmol/m² eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Kupplerlösungsmittel können in einer Menge von 0,05 bis 3 g/g Kuppler eingesetzt werden. Es kann ebenfalls ein Gemisch mehrerer erfindungsgemäßer Verbindungen eingesetzt werden.

15 bis 50 Gew.-% des Gesamtkupplerlösungsmittels wenigstens eines Kupplers sind besonders bevorzugt wenigstens ein erfindungsgemäßes Kupplerlösungsmittel der Formel (I). Die erfindungsgemäßen

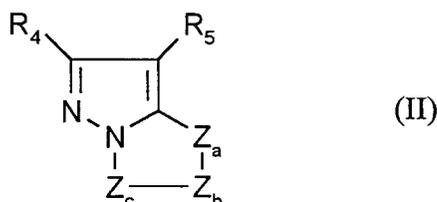
Kupplerlösungsmittel werden insbesondere für die Purpurkuppler verwendet.

Blaugrünkuppler sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp.

Gelbkuppler sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des α -Acylacetamids, beispielsweise Benzoylanilidkuppler und α -Pivaloylacetanilidkuppler.

Pupurkuppler sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder der Pyrazoloazole.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung als Purpurkuppler Verbindungen der Formel (II)



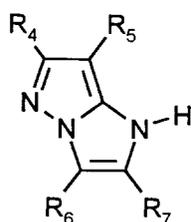
worin

R_4 H, Alkyl, Aralkyl oder Aryl;

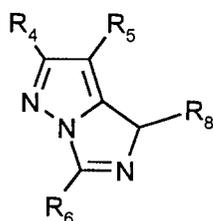
R_5 H oder eine durch Kupplung freisetzbare Gruppe;

Z_a , Z_b , Z_c eine gegebenenfalls substituierte Methingruppe, =N- oder -NH- bedeuten, wobei entweder die Bindung $Z_a - Z_b$ oder die Bindung $Z_b - Z_c$ eine Doppelbindung und die jeweils andere Bindung eine Einfachbindung ist.

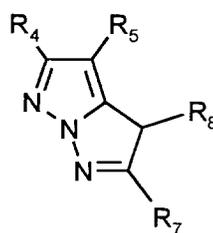
Geeignet sind vor allem Verbindungen der nachfolgenden Formeln (II-A) bis (II-G):



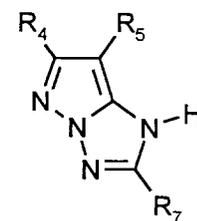
(II-A)



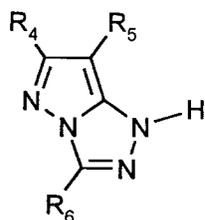
(II-B)



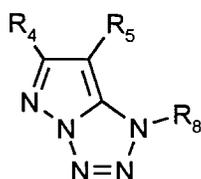
(II-C)



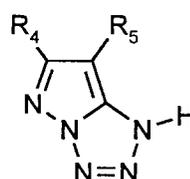
(II-D)



(II-E)



(II-F)



(II-G)

In den allgemeinen Formeln (II-A) bis (II-G) stehen die Reste R_4 , R_6 , R_7 und R_8 für Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkoxy, Aroxy, Alkylthio, Arylthio, Amino, Anilino, Acylamino, Cyano, Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl, Sulfamoyl, wobei diese Reste weiter substituiert sein können.

Weiterhin steht R_5 für Wasserstoff oder einen bei Farbkupplung abspaltbaren Rest wie ein Halogenatom oder eine über ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder ein Stickstoffatom an die kuppelnde Stelle angeknüpfte vorzugsweise cyclische Gruppe.

Falls es sich bei der abspaltbaren Gruppe um eine cyclische Gruppe handelt, kann die Anknüpfung an die Kupplungsstelle des Kupplermoleküls entweder direkt über ein Atom, das Bestandteil eines Ringes ist, z.B. ein Stickstoffatom, oder indirekt über ein zwischengeschaltetes Bindeglied erfolgt sein. Derartige

abspaltbare Gruppen sind in großer Zahl bekannt, z.B. als Fluchtgruppen von 2-Äquivalentpurpurkupplern.
Beispiele von über Sauerstoff angeknüpften abspaltbaren Gruppen entsprechen der Formel

-O-R₉,

5

worin R₉ für einen acyclischen oder cyclischen organischen Rest steht, z.B. für Alkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe oder Acyl, das sich beispielsweise ableitet von einer organischen Carbon- oder Sulfonsäure. Bei besonders bevorzugten abspaltbaren Gruppen dieser Art bedeutet R₁₅ eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe.

10 Beispiele von über Stickstoff angeknüpften abspaltbaren Gruppen sind in den DE-OS 2 536 191, 2 703 589, 2 813 522, 3 339 201 beschrieben.

Hierbei handelt es sich vielfach um 5-gliedrige heterocyclische Ringen, die über ein Ringstickstoffatom mit der Kupplungsstelle des Purpurkupplers verbunden sind. Die heterocyclischen Ringe enthalten vielfach benachbart zu dem die Bindung an das Kupplermolekül vermittelnden Stickstoffatom aktivierende Gruppen, z.B. Carbonyl- oder Sulfonylgruppen oder Doppelbindungen.

15 Wenn die abspaltbare Gruppe über ein Schwefelatom an die Kupplungsstelle des Kupplers gebunden ist, kann es sich bei ihr um den Rest einer diffusionsfähigen carbocyclischen oder heterocyclischen Mercaptoverbindung handeln, die die Entwicklung von Silberhalogenid zu inhibieren vermag. Derartige Inhibitorreste sind vielfach als an die Kupplungsstelle von Kupplern, auch Purpurkupplern gebundene abspaltbare Gruppe beschrieben worden, z.B. in US-A 3 227 554.

20 Besonders bevorzugte Kuppler entsprechen den Formeln II-D und II-E.

Beispiele für Pyrazoloazolkuppler der Formel II sind:

25

30

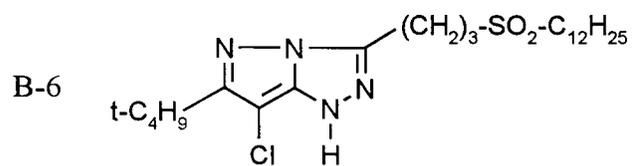
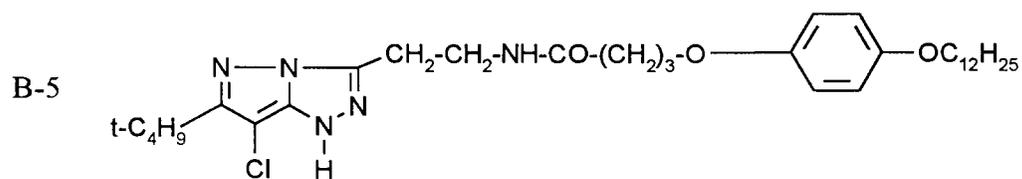
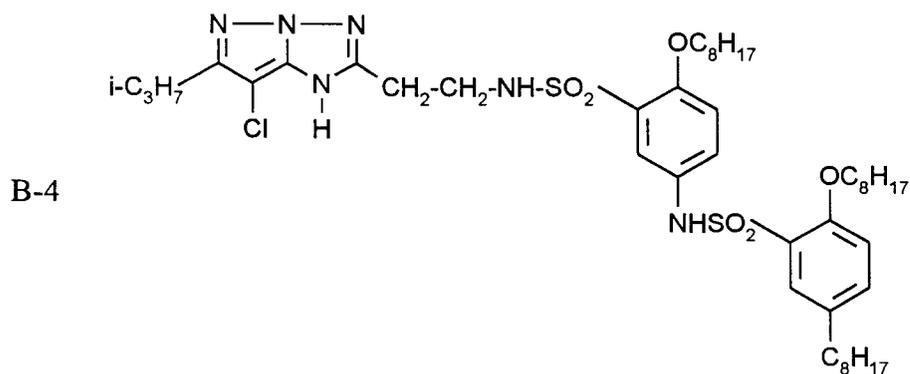
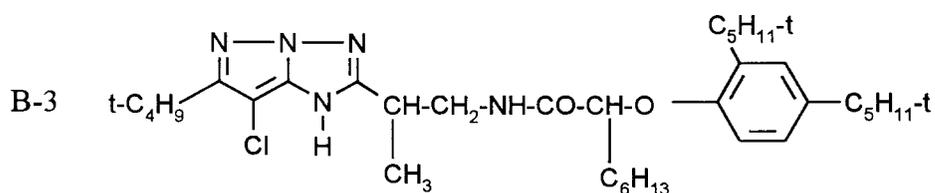
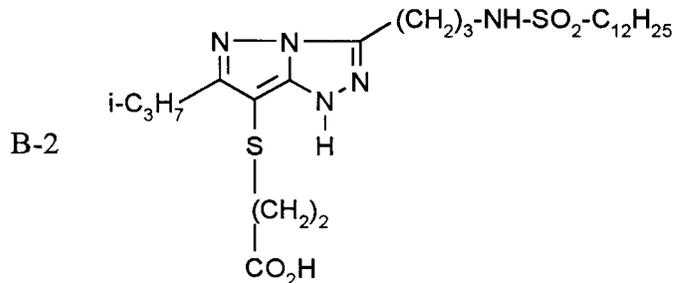
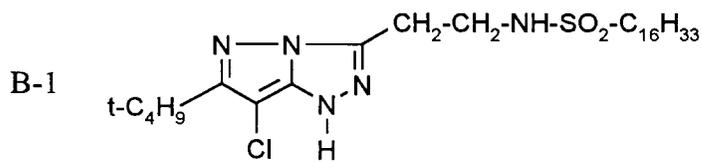
35

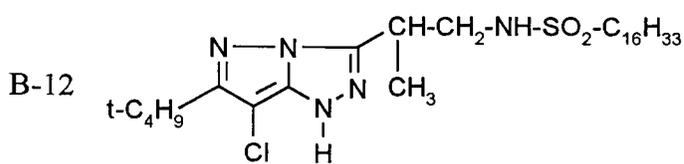
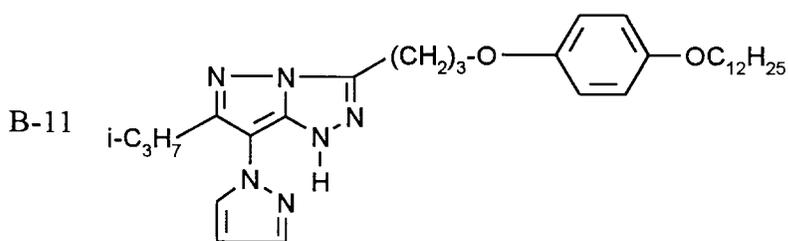
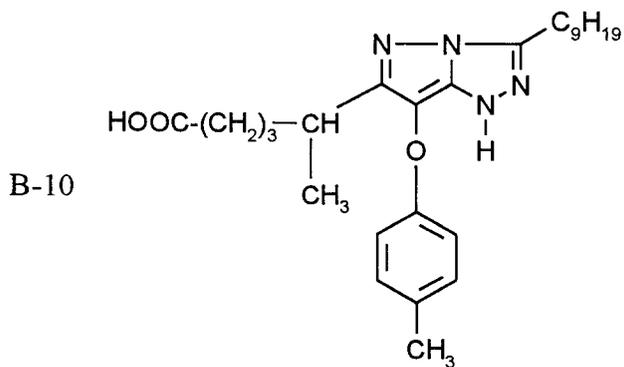
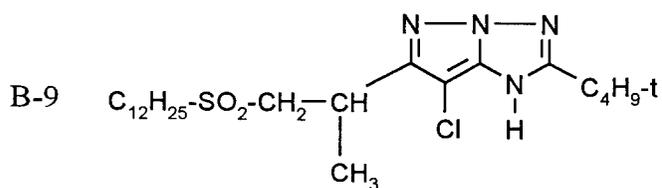
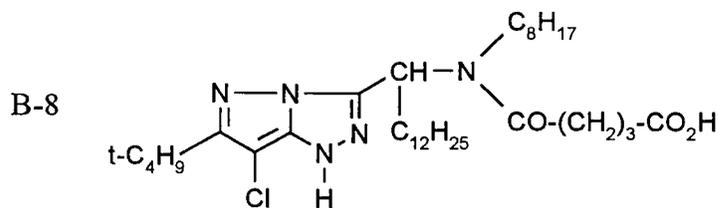
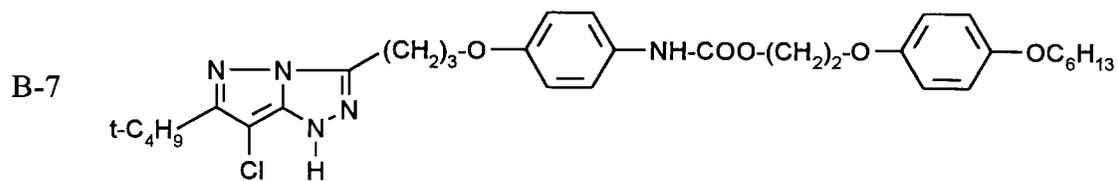
40

45

50

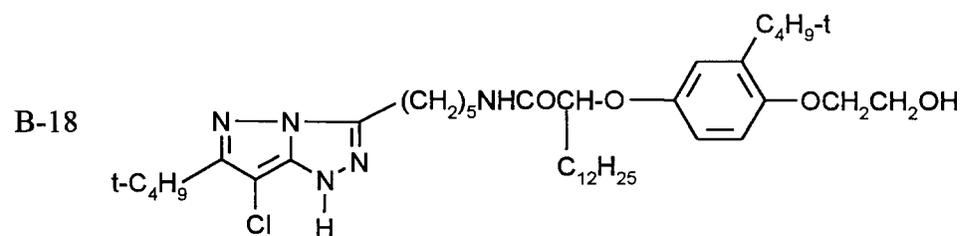
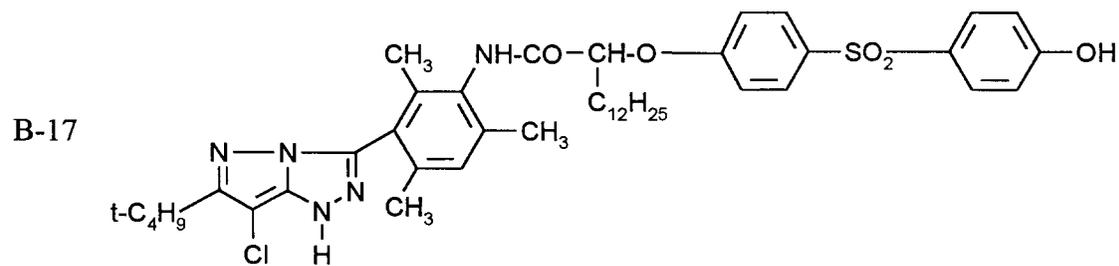
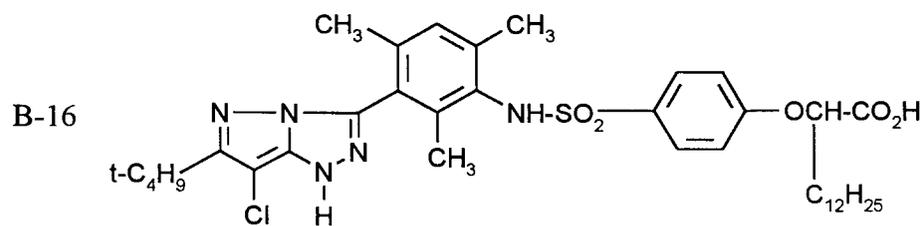
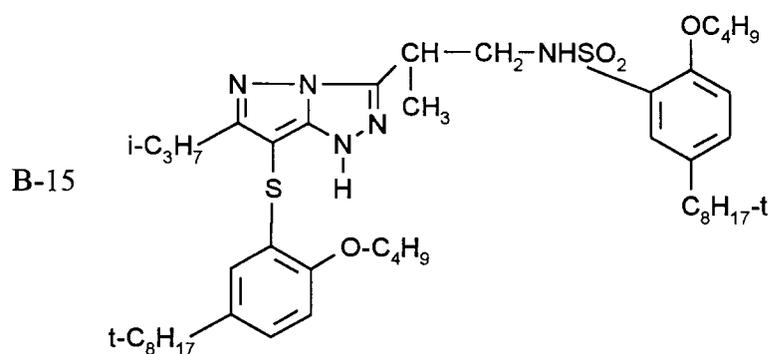
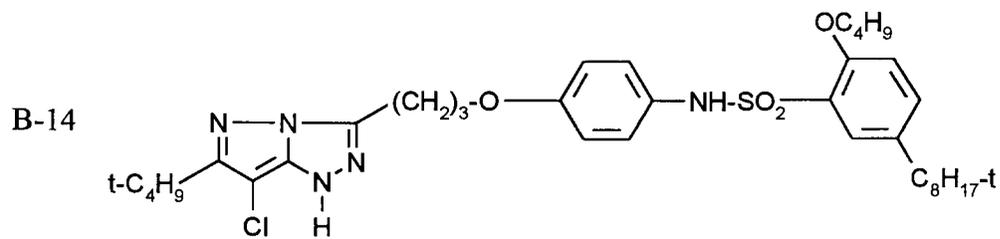
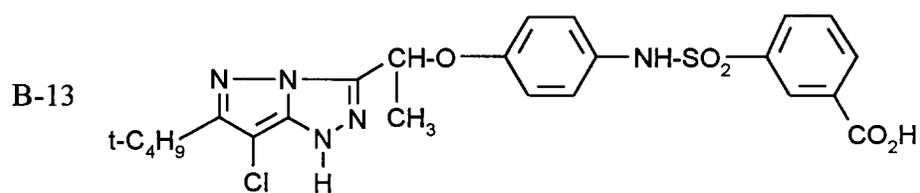
55



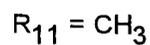
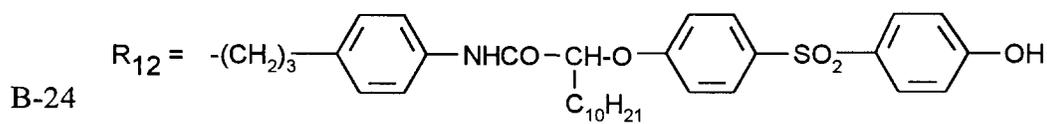
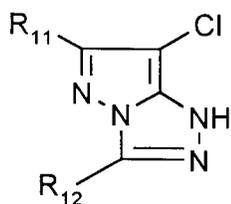
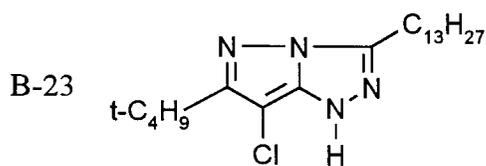
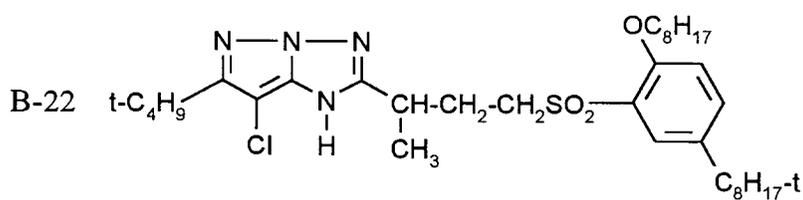
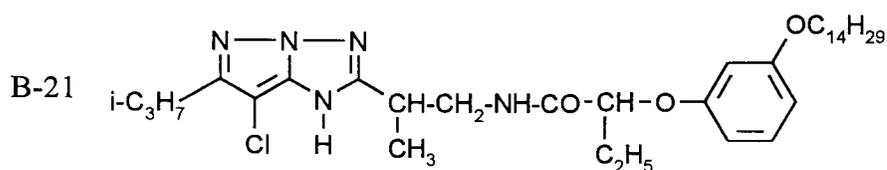
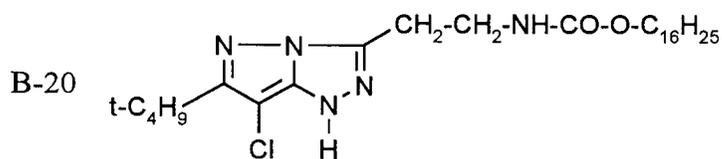
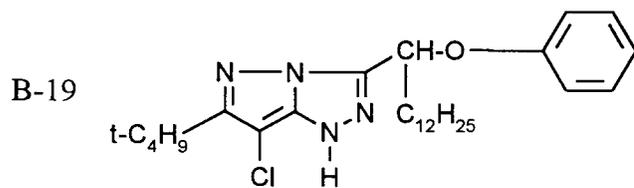


50

55



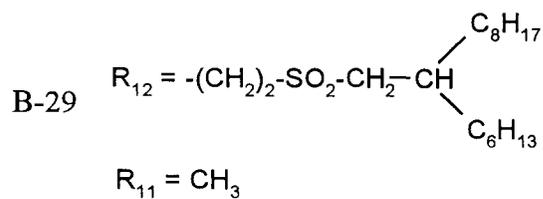
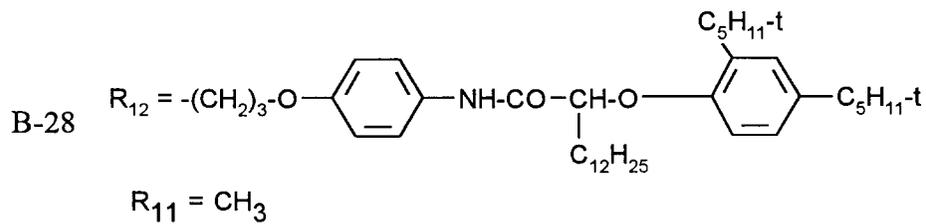
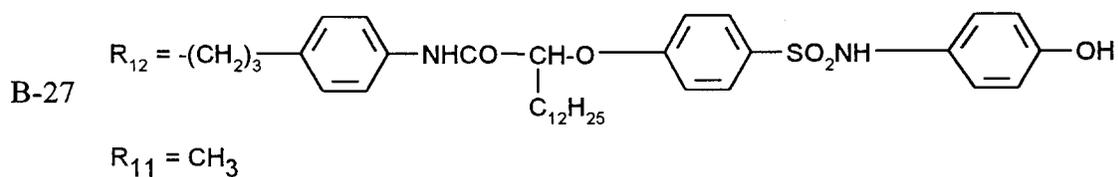
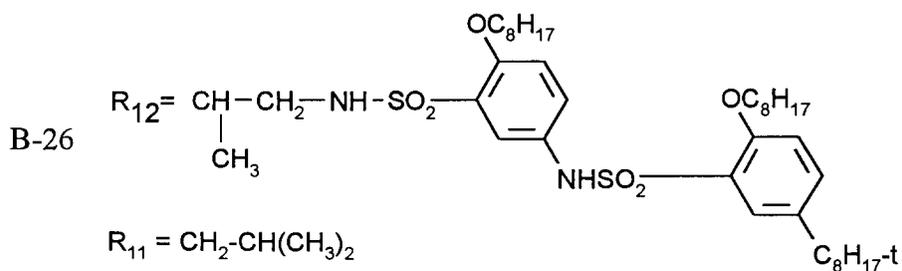
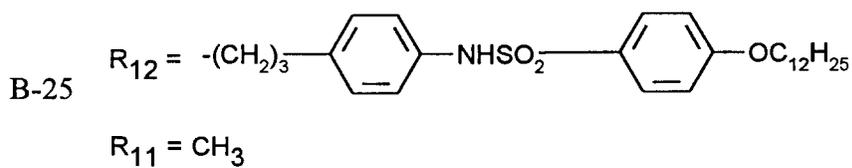
55



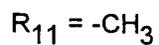
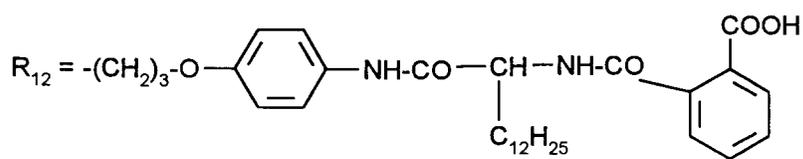
45

50

55

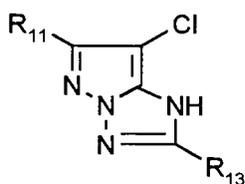


5



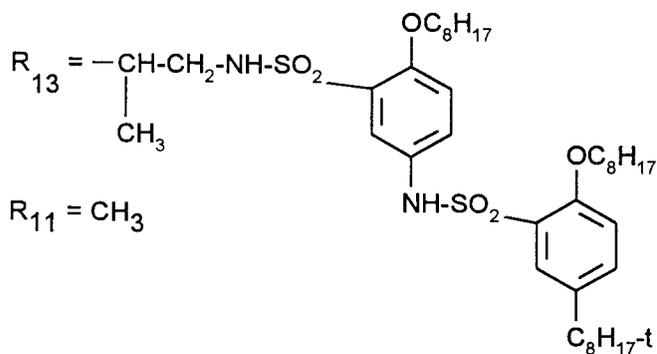
B-30

10



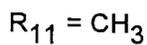
15

20



B-31

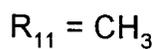
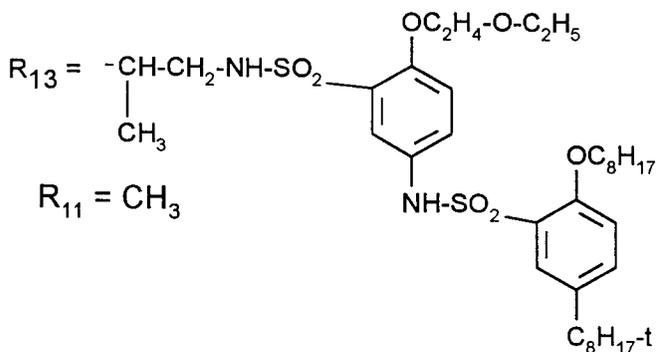
25



30

35

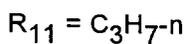
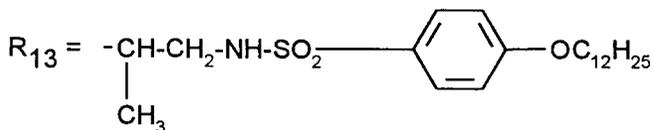
B-32



40

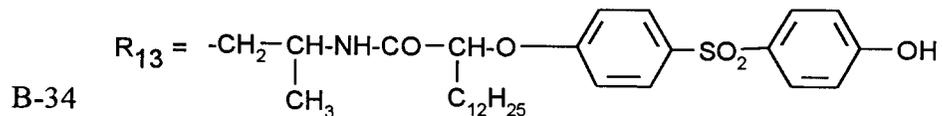
45

B-33

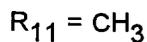


50

55

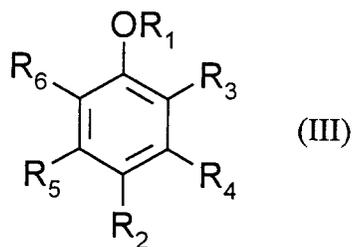


5



10 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen wenigstens ein Lichtschutzmittel der Formel (III) verwendet werden

15



20

worin

R_1 H, Alkyl, Aryl, Acyl;

R_2 $-\text{OR}_1$, $-\text{COOH}$, Alkyl, Aryl, Dialkylamino, Acylamino, Sulfonamido, Acyl, Sulfonyl;

25

R_3, R_4, R_5, R_6 H, Halogen oder einen Rest wie R_2 bedeuten oder zwei benachbarte Reste $-\text{OR}_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ zusammen einen 5- bis 8-gliedrigen Ring vervollständigen können.

Eine Acylgruppe, auch im Zusammenhang als Acylamino, leitet sich insbesondere von einer Carbon-, Carbamin-, Kohlen- oder Sulfonsäure ab.

30

Die Verbindungen der Formel III werden insbesondere in einer Menge von 0,05 bis 3 g/g Kuppler eingesetzt.

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung entspricht die Verbindung der Formel (III) insbesondere einer der Formeln (IIIa) bis (IIIh).

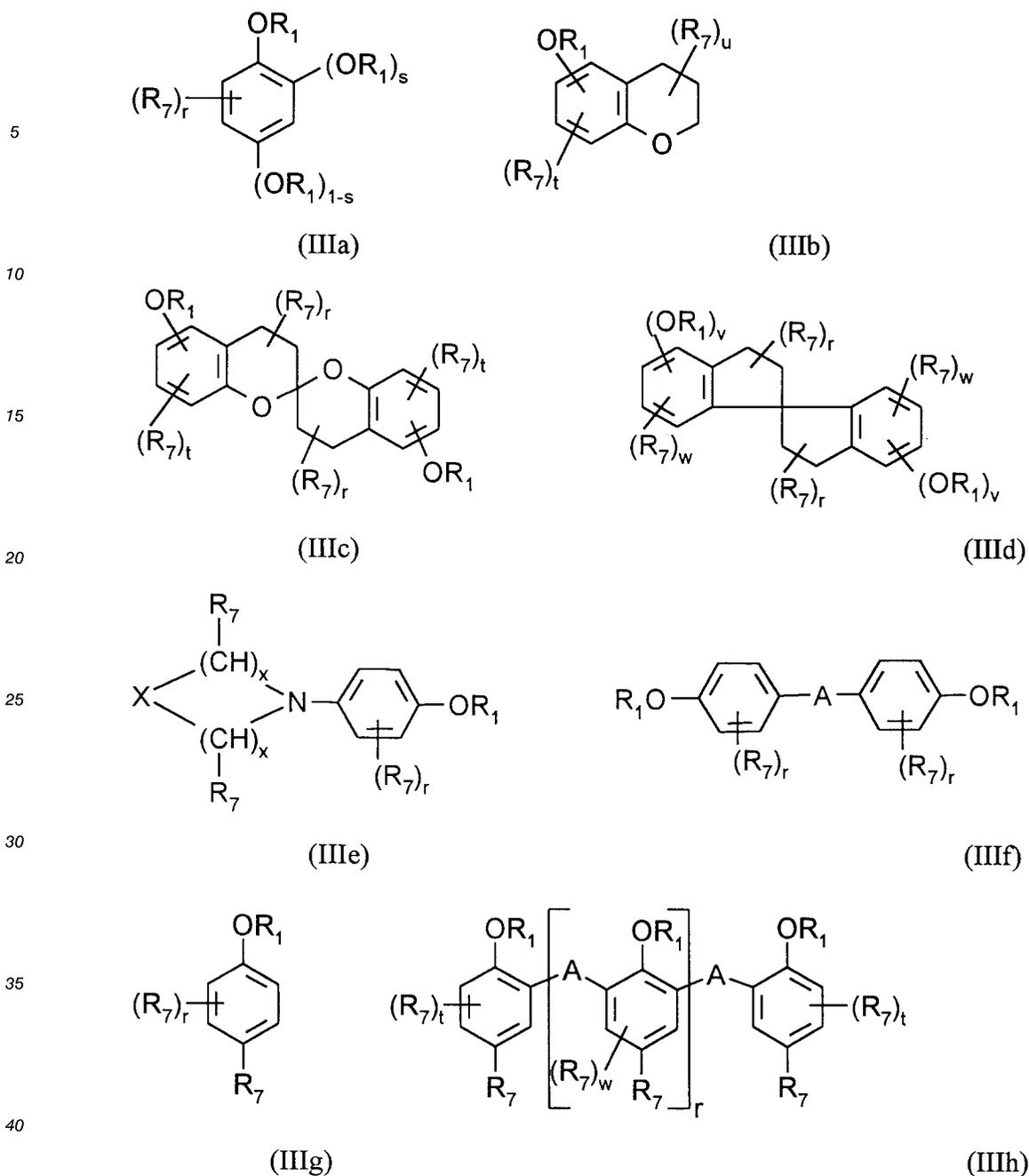
35

40

45

50

55



worin

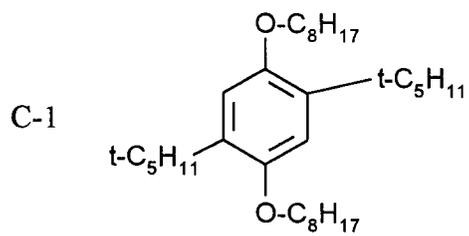
- 45 R_7 Alkyl, Acyl, Acylamino, Sulfonamido, Sulfonyl;
 A Einfachbindung, $-\text{CH}(R_8)-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{NR}_9-$,
 X $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{NAcyl}-$, $-\text{CO}-$;
 R_8 H, Alkyl,
 R_9 H, Alkyl, Acyl, Sulfonyl,
 50 r 0, 1, 2, 3 oder 4;
 s 0 oder 1;
 t 0, 1, 2 oder 3;
 u 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;
 v 1 oder 2;
 55 w 0, 1 oder 2 und
 x 1, 2 oder 3 bedeuten.

Mehrere Reste R_7 bzw. r, t, v, w, x können gleich oder verschieden sein. Für die in dem Rest X (Formel IIIe) enthaltene Acylgruppe und für eine mögliche Acylgruppe in den Resten R_7 und R_9 gilt das für

R₁ bis R₆ beschriebene.

Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (III) sind:

5



10

15

20

25

30

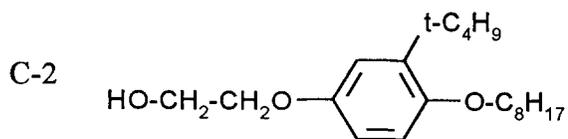
35

40

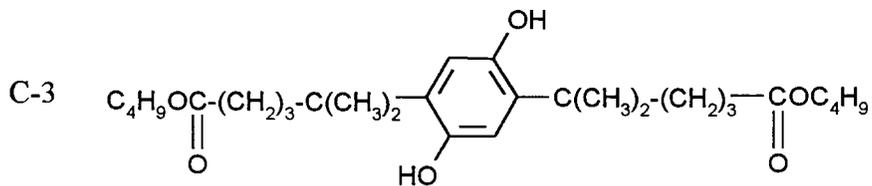
45

50

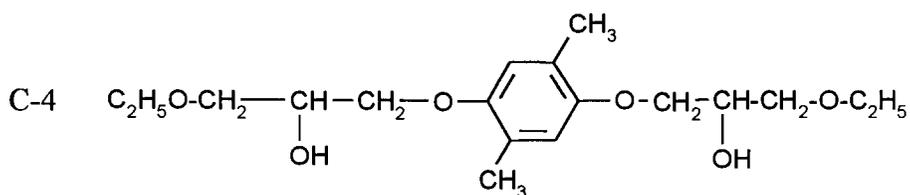
55



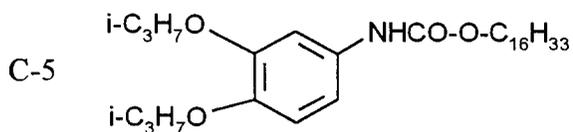
5



10



15



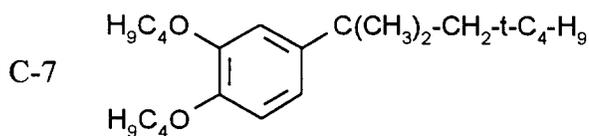
20

25

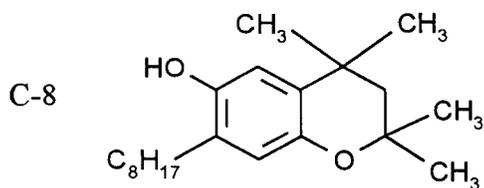


30

35



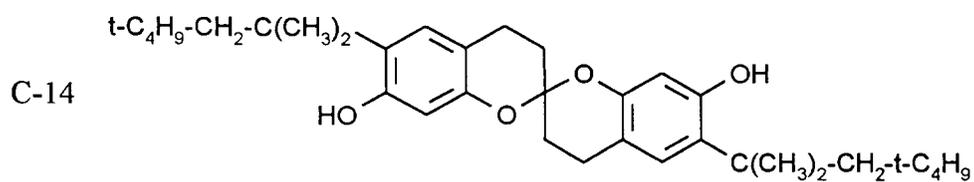
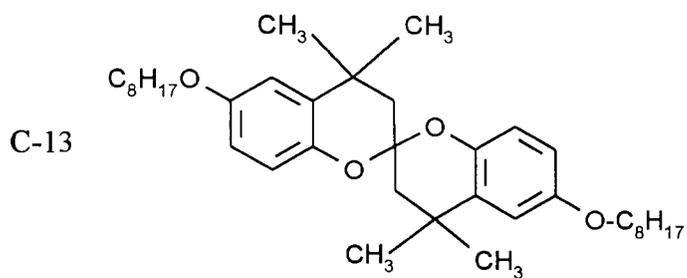
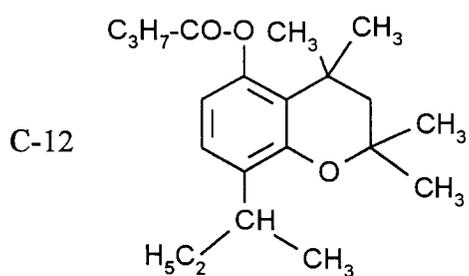
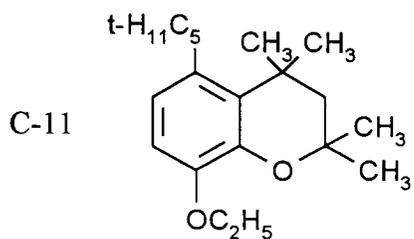
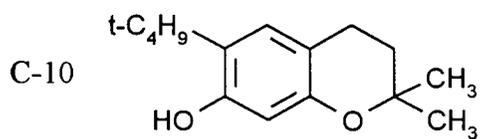
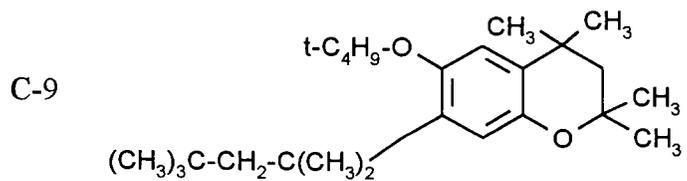
40



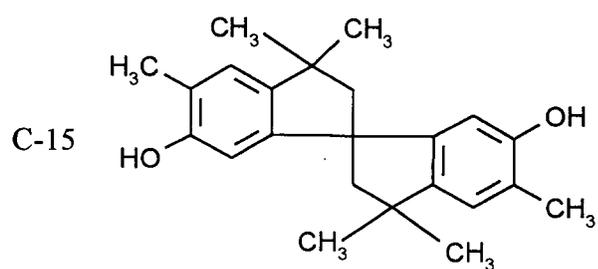
45

50

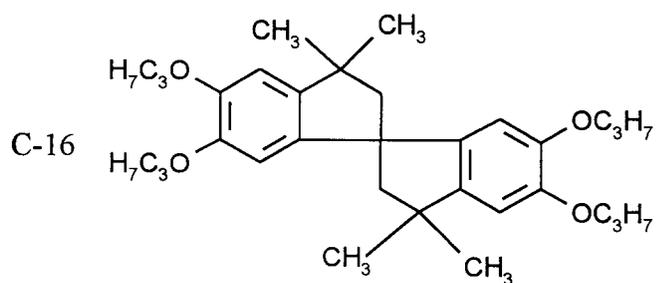
55



5

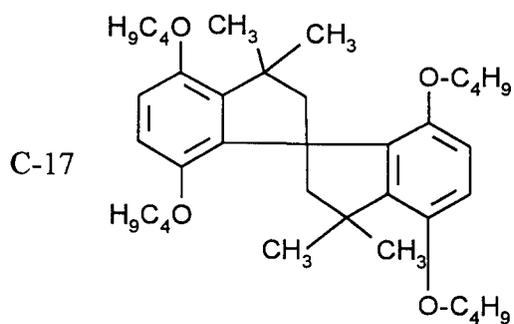


10



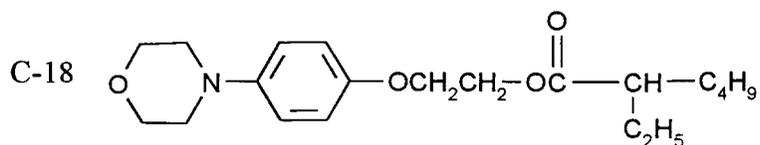
15

20



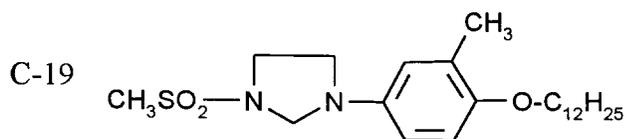
25

30

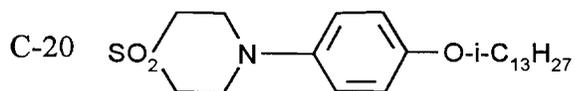


35

40



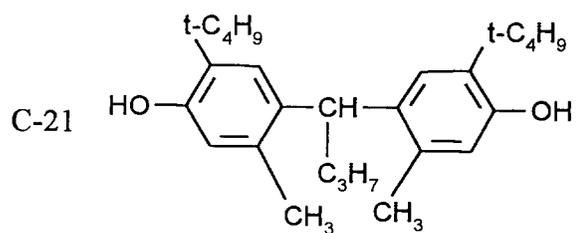
45



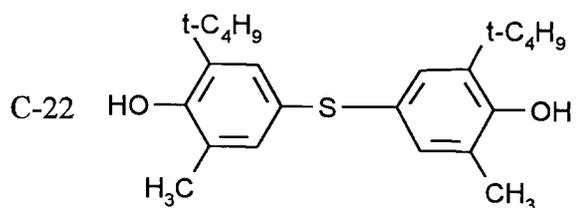
50

55

5

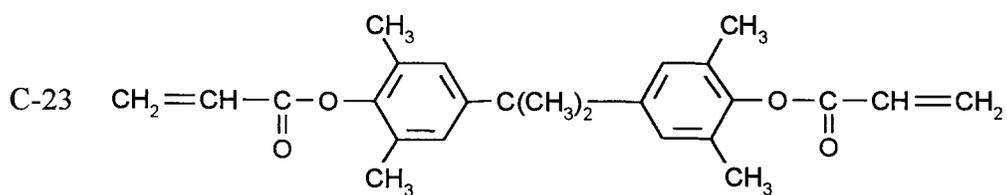


10

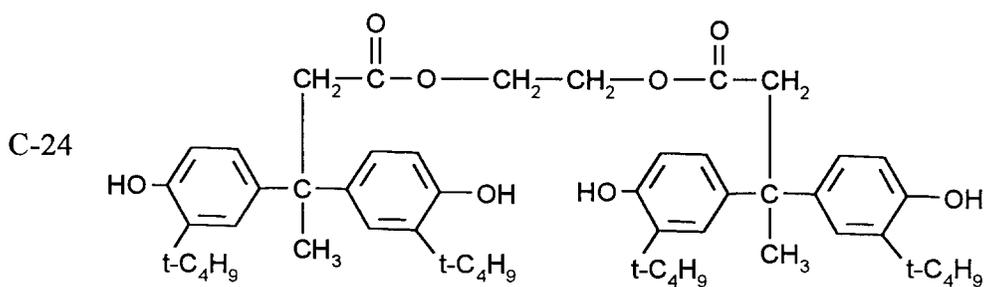


15

20

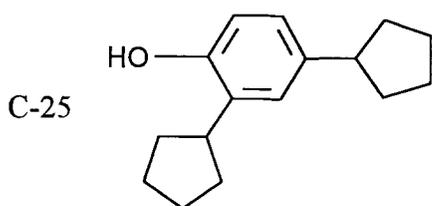


25



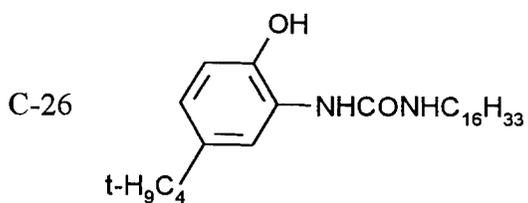
30

35



40

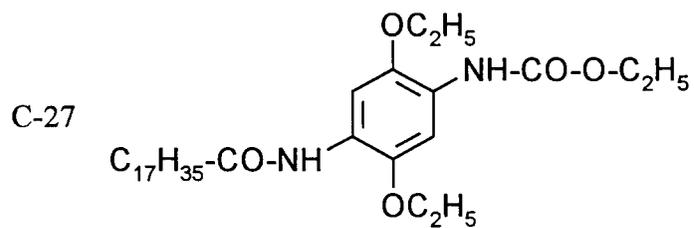
45



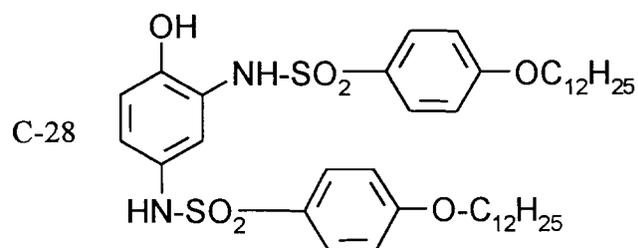
50

55

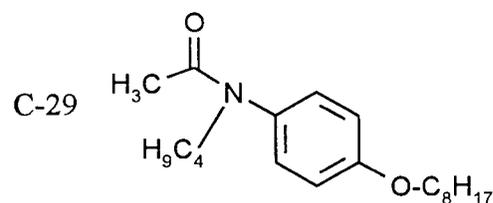
5



10

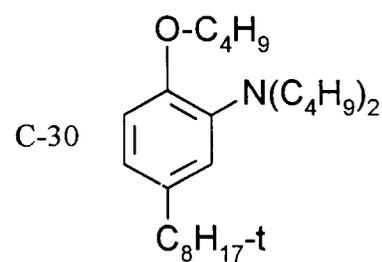


15



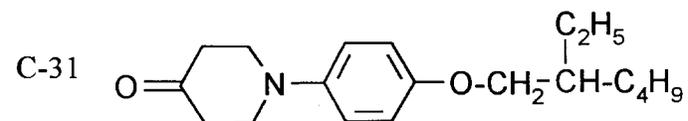
20

25



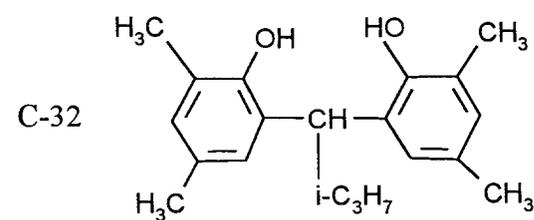
30

35



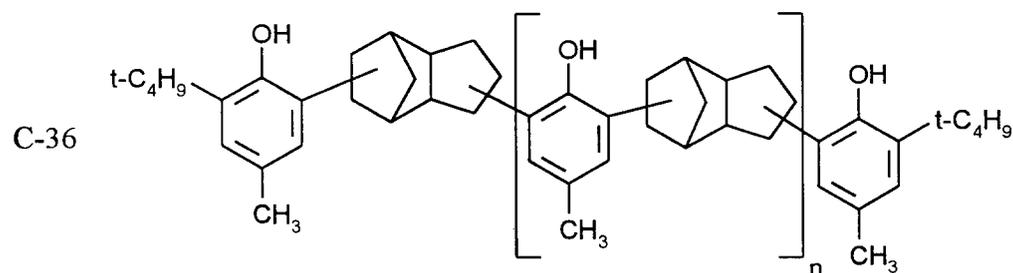
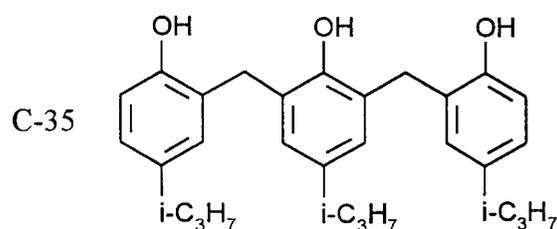
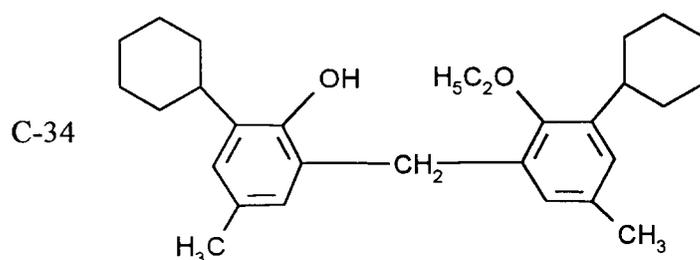
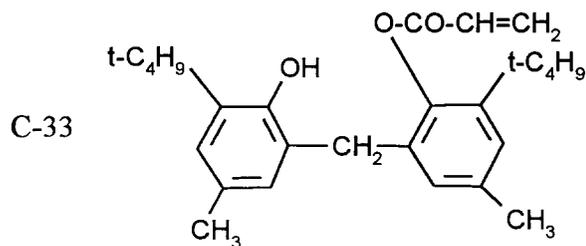
40

45



50

55



25

mit $n = 2,5$

30

35

40

Das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial enthält mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und vorzugsweise eine Abfolge mehrerer solcher lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten und gegebenenfalls weitere Hilfsschichten wie insbesondere Schutzschichten und zwischen den lichtempfindlichen Schichten angeordnete nicht lichtempfindliche Bindemittelschichten, wobei nach vorliegender Erfindung mindestens einer der vorhandenen lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten eine erfindungsgemäße Verbindung in Kombination mit einem Farbkuppler, vorzugsweise einem Purpurkuppler, zugeordnet ist.

45

Beispiele für farbfotografische Materialien sind Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, Farbpositivfilme, farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier, farbempfindliche Materialien für das Farbdiffusionstransfer-Verfahren oder das Silberfarb-Bleichverfahren.

50

55

Geeignete Träger zur Herstellung 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 α -Olefinpolymer-schicht (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.

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörnchen und Farbkuppler. Als Bindemittel wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere synthetische, halbsynthetische oder natürlich vorkommende Polymere ersetzt sein.

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 Methylgruppen.

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. Im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrfilmen werden üblicherweise Silberbromidiodidemulsionen, im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrpapier üblicherweise Silberchloridbromidemulsionen mit hohem Chloridanteil bis zu reinen Silberchloridemulsionen verwendet. Es kann sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Es können 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. Vorzugsweise werden AgBrCl-Emulsionen mit wenigstens 80 Mol-% AgCl, insbesondere wenigstens 95 Mol-% AgCl verwendet.

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

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 17643 (Dez. 1978), Kapitel 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 stickstoffhal-

tige 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 17643 (Dez. 1978), Kapitel 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 (Dez. 1978), Kapitel 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-naphthothathia- 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.

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 Farbwentwickleroxidationsprodukten 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 Farbwentwickleroxidationsprodukten 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 Entwick-

lungsinhibitor oder -accelerator. Beispiele für solche 2-Äquivalentkuppler sind die bekannten DIR-Kuppler wie auch DAR-bzw. FAR-Kuppler.

DIR-Kuppler, die Entwicklungsinhibitoren vom Azoltyp, z.B. Triazole und Benzotriazole freisetzen, sind in DE-A-24 14 006, 26 10 546, 26 59 417, 27 54 281, 28 42 063, 36 26 219, 36 30 564, 36 36 824, 36 44 416 beschrieben. Weitere Vorteile für die Farbwiedergabe, d.h. Farbtrennung und Farbreinheit, und für die Detailwiedergabe, 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 Farbentwickler 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-0 157 146 und 0 204 175, in US-A-4 146 396 und 4 438 393 sowie in GB-A-2 072 363 beschrieben.

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-0 167 168 und 0 219 713 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-0 115 304, 0 167 173, GB-A-2 165 058, DE-A-37 00 419 und US-A-4 707 436 beschrieben.

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 Silberhalogenidkörner oder deren Korngrößenverteilung von Einfluß auf die erzielten fotografischen Eigenschaften sind. Der 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.

Zur Steigerung der Empfindlichkeit, des Kontrastes und der maximalen Dichte können vor allem DAR-bzw. FAR-Kuppler eingesetzt werden, die einen Entwicklungsbeschleuniger oder ein Schleiermittel abspalten. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise in DE-A-25 34 466, 32 09 110, 33 33 355, 34 10 616, 34 29 545, 34 41 823, in EP-A-0 089 834, 0 110 511, 0 118 087, 0 147 765 und in US-A-4 618 572 und 4 656 123 beschrieben.

Als Beispiel für den Einsatz von BAR-Kuppler (Bleach Accelerator Releasing Coupler) wird auf EP-A-193 389 verwiesen.

Es kann vorteilhaft sein, die Wirkung einer aus einem Kuppler abgespaltenen fotografisch wirksamen Gruppe dadurch zu modifizieren, daß eine intermolekulare Reaktion dieser Gruppe nach ihrer Freisetzung mit einer anderen Gruppe gemäß DE-A-35 06 805 eintritt.

Da bei den DIR-, DAR-bzw. FAR-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 DIR-, DAR-bzw. FAR-Kuppler geeignet, die bei der Kupplung im wesentlichen farblose Produkte ergeben (DE-A-15 47 640).

Der abspaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, so daß bei der Reaktion mit Farbentwickleroxida-tionsprodukten Kupplungsprodukte erhalten werden, die diffusionsfähig sind oder zumindest eine schwache bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen (US-A-4 420 556).

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-4 636 546, 4 345 024, 4 684 604 und in DE-A-31 45 640, 25 15 213, 24 47 079 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-4 080 211 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.

5 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-O 043 037 beschrieben.

10 Anstelle der hochsiedenden Lösungsmitteln können Oligomere oder Polymere, sogenannte polymere Ölbildner Verwendung finden. Insbesondere für die gelbkuppelnde Schicht werden die erfindungsgemäßen Verbindungen verwendet.

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-O 014 921, EP-A-O 069 671, EP-A-O 130 115, US-A-4 291 113.

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

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

20 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.

25 Bei geeignet 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.

30 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 (Dez. 1978), Kapitel VII, 17 842 (Feb. 1979) und 18 716 (Nov. 1979), Seite 650 sowie in EP-A-O 069 070, 0 098 072, 0 124 877, 0 125 522 beschrieben.

35 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-19 58 709, DE-A-25 30 645, DE-A-26 22 922).

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

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

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

55 Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers (Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel VII) können den folgenden chemischen Stoffklassen angehören: Hydrochinone, 6-Hydroxychromane, 5-Hydroxycumarane, Spirochromane, Spiroin-

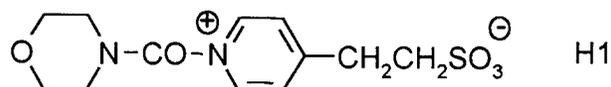
dane, p-Alkoxyphenole, sterische gehinderte Phenole, Gallussäurederivate, Methylendioxybenzole, Aminophenole, sterisch gehinderte Amine, Derivate mit veresterten oder verätherten phenolischen Hydroxylgruppen, Metallkomplexe.

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

Beispiel 1

Auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier wurden die folgenden Schichten aufgebracht. Die Mengenangaben beziehen sich auf 1 m².

- Schicht 1: Substratschicht aus 200 mg Gelatine
 Schicht 2: Grünempfindliche Silberchloridbromidemulsionsschicht (99,5 mol-% Chlorid) aus 530 mg AgNO₃ mit 750 mg Gelatine
 0,61 g Purpurkuppler B-23
 0,61 g TKP
 Schicht 3: Schutzschicht aus 1 g Gelatine und 120 mg Härtungsmittel H1 der Formel



In weiteren Proben wurde TKP durch die in Tabelle 1 angegebenen erfindungsgemäßen Verbindungen ersetzt.

Die so hergestellten Proben wurden bildmäßig belichtet und in den nachfolgend angeführten Verarbeitungsbädern in der üblichen Weise verarbeitet.

a) Farbentwickler -45 s - 35 ° C

Triethanolamin	9,0 g
N,N-Diethylhydroxyamin	4,0 g
Diethylenglykol	0,05 g
3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methan-sulfonaminoethyl-anilin-sulfat	5,0 g
Kaliumsulfid	0,2 g
Triethylenglykol	0,05 g
Kaliumcarbonat	22 g
Kaliumhydroxid	0,4 g
Ethylendiamintetraessigsäure-di-Na-Salz	2,2 g
Kaliumchlorid	2,5 g
1,2-Dihydroxybenzol-3,4,6-trisulfonsäure-trinatriumsalz auffüllen mit Wasser auf 1.000 ml; pH 10,0	0,3 g

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 auffüllen mit Wasser auf 1.000 ml; pH 5,5	9,0 g/l

c) Wässern - 2 min - 35 ° C

d) Trocknen

Tabelle 1

	Probe	TKP (Gew.-%)	Verbindung I	Gew.-%)	D _{max}
5	1 Vergleich	100	-	-	2,21
	2 Erfindung	80	I-a	20	2,31
	3 Erfindung	60	I-a	40	2,38
10	4 Erfindung	60	I-d	40	2,36
	5 Erfindung	60	I-o	40	2,43
	6 Erfindung	60	I-p	40	2,35

15 Wie Tabelle 1 zeigt, wird mit den erfindungsgemäßen Kupplerlösungsmitteln eine deutliche Steigerung der Maximaldichte erzielt.

Beispiel 2

20 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 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

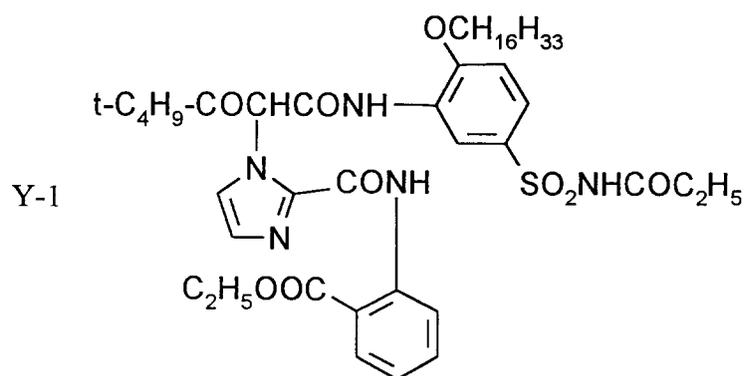
25 Schichtaufbau Probe 1

- Schicht 1: (Substratschicht)
0,2 g Gelatine
- Schicht 2: (blauempfindliche Schicht)
30 blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm) aus
0,45 g AgNO₃ mit
1,08 g Gelatine
0,60 g Gelbkuppler Y-1
35 0,215 g Weißkuppler W-1
0,30 g TKP
- Schicht 3: (Schutzschicht)
1,1 g Gelatine
0,03 g 2,5-Dioctylhydrochinon
40 0,03 g SC-1
0,06 g TKP
- Schicht 4: (grünempfindliche Schicht)
grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,6 µm) aus
45 0,3 g AgNO₃ mit 1,08 g Gelatine
0,31 g Purpurkuppler B-23
0,2 g Bildstabilisator C-20
0,1 g Bildstabilisator C-24
0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon
50 0,31 g DBP
- Schicht 5: (UV-Schutzschicht)
1,15 g Gelatine
0,4 g UV-Absorber UV-1
0,2 g UV-Absorber UV-2
55 0,022 g 2,5-Dioctylhydrochinon
0,022 g SC-1
0,1g TKP
0,2 g Diisononyladipat

EP 0 687 952 A2

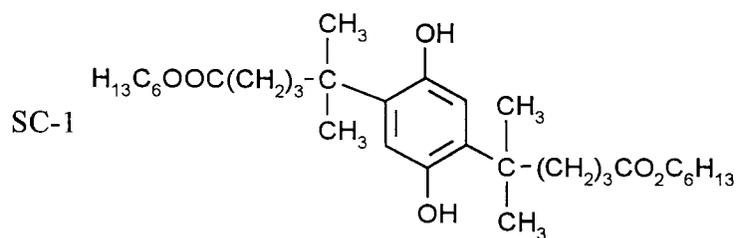
	Schicht 6:	(rotempfindliche Schicht)
		rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 μm) aus
5		0,3 g AgNO_3 mit
		0,75 g Gelatine
		0,36 g Blaugrünkuppler C-1
		0,36 g TKP
	Schicht 7:	(UV-Schutzschicht)
10		0,35 g Gelatine
		0,1 g UV-Absorber UV-1
		0,05 g UV-Absorber UV-2
		0,2 g TKP
	Schicht 8:	(Schutzschicht)
15		0,9 g Gelatine
		0,3 g Härtungsmittel H-1
20		
25		
30		
35		
40		
45		
50		
55		

5



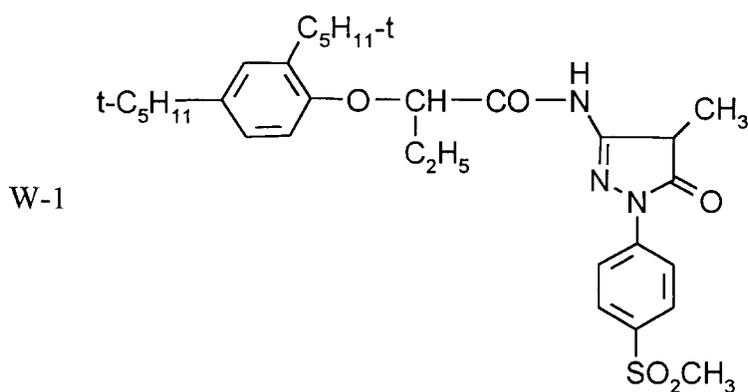
10

15



20

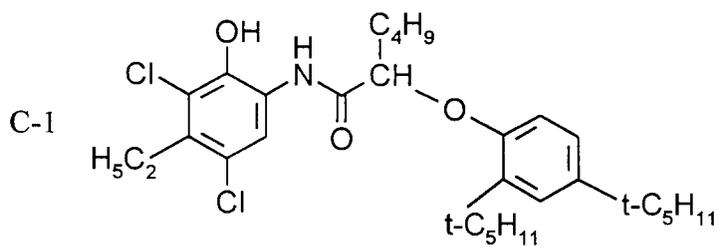
25



30

35

40

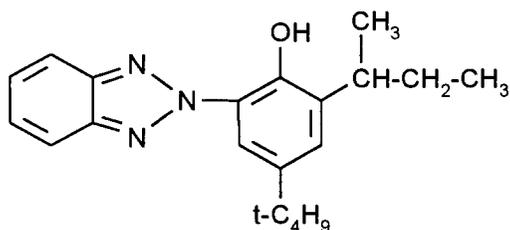


45

50

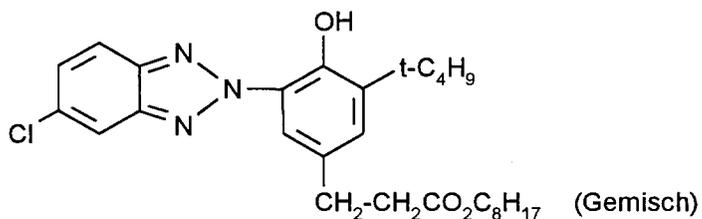
55

UV-1



5

UV-2



10

15

Die so hergestellten Proben wurden wie in Beispiel 1 belichtet und verarbeitet.

Die verarbeiteten Proben wurden anschließend, abgedeckt mit einer UV-Schutzfolie, in einem Xenon-testgerät zur Ermittlung der Lichtechtheit bestrahlt ($15 \cdot 10^6$ lxh).

Die UV-Schutzfolie ist wie folgt hergestellt worden: Auf eine mit einer Haftschrift versehenen transparenten Cellulosetriacetatfolie wurde eine Schicht aus 1,5 g Gelatine, 0,65 g UV-Absorber UV-1, 0,07 g Dioctylhydrochinon und 0,36 g TKP aufgetragen. Die Mengen beziehen sich auf 1 m².

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Durch die erfindungsgemäßen Verbindungen als Kupplerlösungsmittel wird, wie Tabelle 2 zeigt, die Maximaldichte deutlich gesteigert. Vergleichsprobe 8 zeigt im Vergleich zu Probe 7 keine Verbesserung der Maximaldichte und drastische Verschlechterung der Lichtstabilität des Farbstoffes. Mit den erfindungsgemäßen Verbindungen wird neben der Steigerung der Maximaldichte auch eine Verbesserung der Lichtstabilität erzielt.

35

40

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50**Tabelle 2**

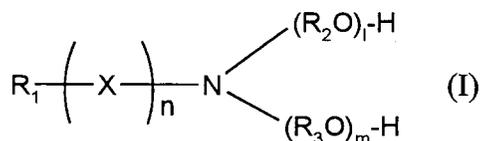
Probe	Ölformler (Gew.-%)	Verbindung I (Gew.-%)	Dmax	Gradation	Dichteverlust bei Dichte 1,0
7 Vergleich	DBP (100)	-	2,40	2,8	-45
8 Vergleich	Diethylauramid (100)	-	2,39	2,63	-68
9 Erfindung	DBP (50)	I-a (50)	2,58	3,32	-33
10 Erfindung	-	I-a (100)	2,69	3,45	-28

55 Patentansprüche

1. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial enthaltend wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine grünempfindliche,

wenigstens einen Purpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens eine rot-empfindliche, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wobei wenigstens ein Kuppler in einem Kupplerlösungsmittel gelöst oder dispergiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß als Kupplerlösungsmittel eine Verbindung der Formel

5



10

verwendet wird, worin

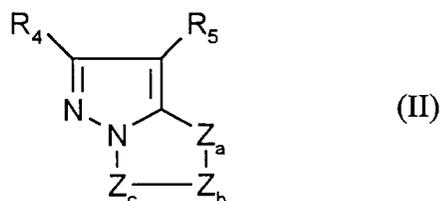
- 15
- R₁ Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl oder Cycloalkenyl,
 - R₂, R₃ Alkylen oder Alkenylen,
 - X CO, NHCO oder SO₂,
 - n 0 oder 1 und
 - l, m eine Zahl 1 bis 5 bedeuten.

2. Farbphotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- 20
- R₁ lineares Alkyl oder Alkenyl mit wenigstens 8 C-Atomen,
 - R₂ und R₃ geradkettiges oder verzweigtes C₂-C₈-Alkylen und
 - l und m 1 bedeuten.

3. Farbphotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der in der Verbindung der Formel I gelöste oder dispergierte Kuppler ein Purpurkuppler der Formel (II) ist

25



30

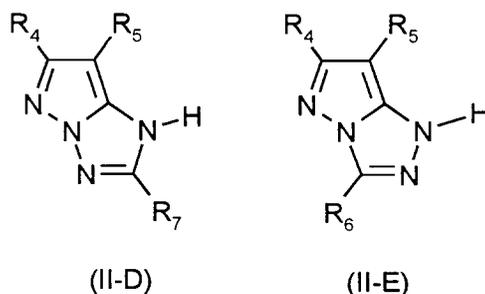
35

worin

- R₄ H, Alkyl, Aralkyl oder Aryl;
 - R₅ H oder eine durch Kupplung freisetzbare Gruppe;
 - Z_a, Z_b, Z_c eine gegebenenfalls substituierte Methingruppe, =N- oder -NH-bedeuten, wobei entweder die Bindung Z_a - Z_b oder die Bindung Z_b - Z_c eine Doppelbindung und die jeweils andere Bindung eine Einfachbindung ist.
- 40

4. Farbphotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 3, worin der Kuppler einer der Formeln II-D oder II-E entspricht

45



50

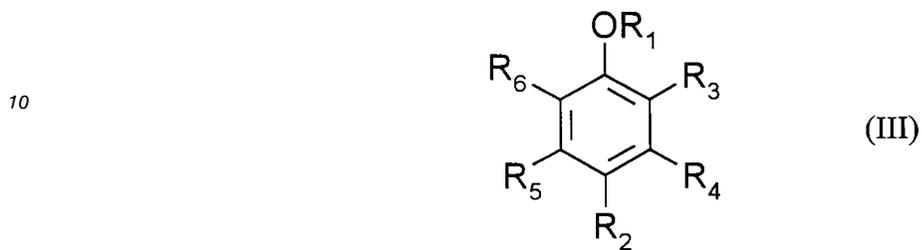
55

worin

- R₄, R₆ und R₇ Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkoxy, Aroxy, Alkylthio, Arylthio, Amino, Anilino, Acylamino, Cyano, Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl, Sulfamoyl bedeuten, wobei diese

R₅ Reste weiter substituiert sein können, und
Wasserstoff oder einen bei Farbkupplung abspaltbaren Rest bedeutet.

- 5 5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 1, worin zusätzlich ein Lichtschutzmittel der Formel III verwendet wird



worin

R₁ H, Alkyl, Aryl, Acyl;

R₂ -OR₁, -COOH, Alkyl, Aryl, Dialkylamino, Acylamino, Sulfonamido, Acyl, Sulfonyl;

- 20 R₃, R₄, R₅, R₆ H, Halogen oder einen Rest wie R₂ bedeuten oder
zwei benachbarte Reste -OR₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ zusammen einen 5- bis 8-gliedrigen Ring vervollständigen können.

25

30

35

40

45

50

55