

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 691 572 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
10.01.1996 Patentblatt 1996/02

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **G03C 7/388**, G03C 7/392

(21) Anmeldenummer: 95109935.7

(22) Anmeldetag: 26.06.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB**

(30) Priorität: 08.07.1994 DE 4424068

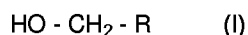
(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**  
**D-51373 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:

- **Hagemann, Jörg, Dr.**  
**D-51065 Köln (DE)**
- **Geiger, Markus, Dr.**  
**D-40764 Langenfeld (DE)**
- **Weber, Beate, Dr.**  
**D-42799 Leichlingen (DE)**

### (54) **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial**

(57) Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das auf einem Schichtträger wenigstens eine blauempfindliche, einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenid-emulsionsschicht, wenigstens eine grünempfindliche, einen Magentakuppler enthaltende Silberhalogenid-emulsionsschicht, wenigstens eine rotempfindliche, einen Cyankuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht sowie übliche nichtlichtempfindliche Schichten enthält, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Kuppler in einer Mischung aus einer Verbindung der Formel I und einer davon verschiedenen wasserunlöslichen fotografisch nützlichen Verbindung mit einem Schmelzpunkt  $\leq 50^{\circ}\text{C}$  gelöst ist:



worin R Alkyl mit 9 - 17 C-Atomen bedeutet.

Bei Verwendung des genannten Gemisches aus der Verbindung der Formel I und der niedrigschmelzenden fotografisch nützlichen Verbindung werden stabilere Kuppleremulgare erhalten; Kupplungsaktivität und Farbausbeute werden verbessert; die Bildfarbstoffe weisen erhöhte Lichtbeständigkeit und weniger Nebendichten auf.

**EP 0 691 572 A1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einer Kombination aus einem speziellen Kupplerlösungsmittel und einer öligen oder niedrigschmelzenden fotografisch nützlichen Verbindung.

Es ist bekannt, farbige fotografische Bilder durch chromogene Entwicklung herzustellen, d.h. dadurch, daß man bildmäßig belichtete Silberhalogenidemulsionsschichten in Gegenwart geeigneter Farbkuppler mittels geeigneter farbbildender Entwicklersubstanzen - sogenannter Farentwickler - entwickelt, wobei das in Übereinstimmung mit dem Silberbild entstehende Oxidationsprodukt der Entwicklersubstanzen mit dem Farbkuppler unter Bildung eines Farbstoffbildes reagiert. Als Farentwickler werden gewöhnlich aromatische, primäre Aminogruppen enthaltende Verbindungen, insbesondere solche vom p-Phenylendiamintyp, verwendet.

Diese Farbstoffe sollen eine hohe Farbstabilität aufweisen, wobei besonderer Wert darauf gelegt wird, daß die Farbstabilität von allen drei Farben möglichst gleich gut ist, damit bei einem geringfügigen Verblässen keine Farbverfälschung eintritt.

Es ist weiterhin bekannt, daß dieser Wunsch bisher nur unzureichend zu erfüllen war und daß insbesondere die Farbstabilität der aus den Magentakupplern erhaltenen Farbstoffe noch nicht ausreichend ist.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diesem Mangel durch besondere Maßnahmen abzuhelpen. Namentlich im Fall der Magentakuppler ist es teilweise gelungen, durch lichtstabilisierende Zusätze oder besondere Ausgestaltung der Kuppler zu verbesserter Lichtstabilität zu gelangen. Als lichtstabilisierende Mittel eignen sich im wesentlichen phenolische Verbindungen, insbesondere Derivate des Hydrochinons, die entweder den Kupplern beigemischt oder in Form von Substituenten mit den Kupplermolekülen verknüpft werden.

Wünschenswert ist aber, ohne oder mit einer möglichst geringen Menge derartiger Zusätze auszukommen und dennoch die Lichtstabilität zu verbessern. Dies könnte mit bestimmten Kupplerlösungsmitteln gelingen; Kupplerlösungsmittel sind ohnehin erforderlich.

Weiterhin ist bekannt, daß die Kupplungsaktivität und die Farbausbeute, die mit einem bestimmten Kuppler erzielt wird, aber auch das Absorptionsspektrum des gebildeten Farbstoffes durch das Kupplerlösungsmittel beeinflusst werden kann.

Gesucht werden daher Kupplerlösungsmittel, die die Kupplungsaktivität und die Farbausbeute steigern, um so bei gleichbleibender Gradation und maximaler Farbdichte den Silberauftrag senken zu können. Außerdem sollen sie das Absorptionsspektrum des Farbstoffes dahingehend beeinflussen, daß die auftretenden Nebendichten verringert werden.

Die ist z.B. für die Cyan-Nebendichten von Magentafarbstoffen wichtig, da diese zu Verschwärzlichen von "rot" führt. Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Auswahl des Kupplerlösungsmittels ist die Lagerstabilität des entsprechenden Kuppleremulgates, d.h. das Kupplerlösungsmittel muß auch bei längerer Lagerung das Auskristallisieren von bei Lagertemperatur festen Emulgatbestandteilen (Farbkuppler, Farbstoffstabilisatoren, UV-Absorbern, Scavengern etc.) verhindern.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für fotografische Aufzeichnungsmaterialien Kupplerlösungsmittel bereitzustellen, die zum einen die Lichtstabilität der aus Magentakupplern erzeugten purpurfarbigen Bildfarbstoffe verbessern und deren Nebendichten senken und die zum anderen die Kupplungsaktivität und Farbausbeute der genannten Magentakuppler steigern, sowie eine Methode anzugeben, lagerstabile Kuppleremulgate mit diesen Kupplerlösungsmitteln herzustellen.

Diese Aufgabe konnte durch eine Kombination aus bestimmten Fettalkoholen und wasserunlöslichen, öligen oder niedrigschmelzenden fotografisch nützlichen Verbindungen gelöst werden.

Der Einsatz von Fettalkoholen als Kupplerlösungsmittel ist bereits nach DE 903 528 bekannt. Spezielle verzweigte Fettalkohole als Lösungsmittel für fotografische Additive sind in DE-A-21 36 492 und DE-A-25 38 889 beschrieben. Fettalkohole zur Steigerung der Kupplungsaktivität von Magentakupplern sind nach EP-A-0 486 929 bekannt, zur Verbesserung der Bildfarbstoffstabilität, besonders von Gelbfarbstoffen, nach EP-A-0 553 964.

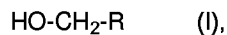
Unbekannt ist bisher jedoch die Eignung von bestimmten Fettalkoholen zur Verringerung der Nebendichten von aus Farbkupplern erzeugten Bildfarbstoffen sowie die Möglichkeit, durch die Wahl geeigneter Fettalkohole gleichzeitig noch eine Steigerung der Kupplungsaktivität des Kupplers und eine verbesserte Stabilität des Bildfarbstoffes zu erzielen.

Die Kuppleremulgate mit Fettalkoholen als Kupplerlösungsmittel haben im allgemeinen eine sehr geringe Lagerstabilität, d.h. aus dem Emulgat beginnt der Farbkuppler nach kurzer Zeit auszukristallisieren.

Es wurde nun gefunden, daß sich die Lagerstabilität solcher Kuppleremulgate wesentlich verbessern läßt, wenn dem Emulgat eine bestimmte Menge einer wasserunlöslichen, öligen oder niedrigschmelzenden fotografisch nützlichen Verbindung zugesetzt wird.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das auf einem Schichtträger wenigstens eine blauempfindliche, einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine grünempfindliche, einen Magentakuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine rot empfindliche, einen Cyankuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht sowie übliche nicht-lichtempfindliche Schichten enthält, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Kuppler in einer Mischung aus einer Verbindung der Formel I und

einer davon verschiedenen wasserunlöslichen, fotografisch nützlichen Verbindung mit einem Schmelzpunkt  $\leq 50^\circ\text{C}$  gelöst ist:



worin R Alkyl mit 9 bis 17 C-Atomen bedeutet.

Der durch R dargestellte Alkylrest kann geradkettig oder verzweigt sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hat der Rest R 11 bis 15 C-Atome.

Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:

I-1  $\text{HO}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$

I-2  $\text{HO}-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$

I-3  $\text{HO}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$

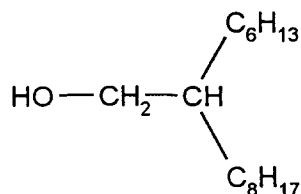
I-4 Exxal 13, (Gemisch isomerer, verzweigter, primärer  $\text{C}_{13}$ -Alkohole) (Hersteller: Exxon)

I-5 Acropol 35 (Gemisch aus linearen und isomeren, verzweigten  $\text{C}_{13}$  und  $\text{C}_{15}$ -Alkoholen) (Hersteller: Exxon)

I-6 Diadol (Gemisch aus linearen und isomeren verzweigten  $\text{C}_{13}$ -Alkoholen) (Hersteller: Mitsubishi Kasei)

I-7 Lorol spezial (Gemisch aus linearen  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{14}$ -Alkoholen) (Hersteller: Henkel)

I-8



I-9 Lorol techn. (Gemisch aus linearen  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ -Alkoholen) (Hersteller: Henkel)

I-10  $\text{HO}-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$

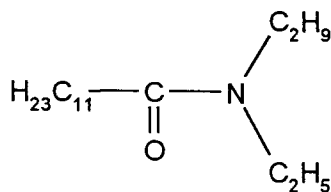
Fotografisch nützliche Verbindungen (FNV) im Sinn der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise:

- Kupplerlösungsmittel
- Farbstoffstabilisatoren
- UV-Absorber

Bevorzugte Kupplerlösungsmittel gehören folgenden Verbindungsklassen an: Carbonsäureamide, Carbonsäureester, Phosphor- und Phosphonsäureester, Alkylphenole, Sulfonsäureamide, Sulfoxide und Sulfone, Polyester, Polyacrylate und Polyurethane.

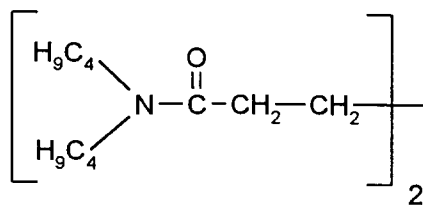
Beispiele für geeignete Verbindungen sind:

KL-1



KL-2

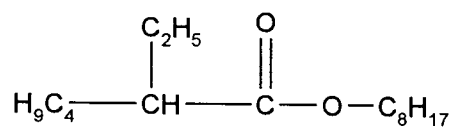
5



10

KL-3

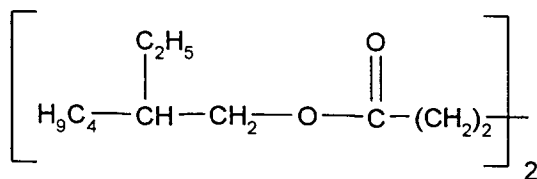
15



20

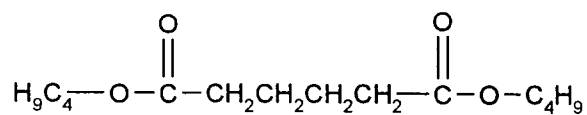
KL-4

25



30

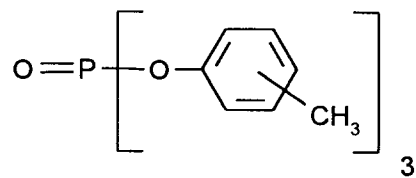
35 KL-5



40

KL-6

45

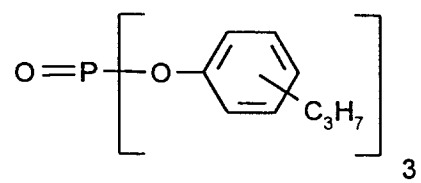


50

55

KL-7

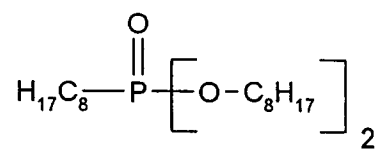
5



10

KL-8

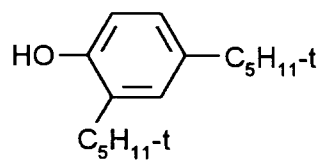
15



20

KL-9

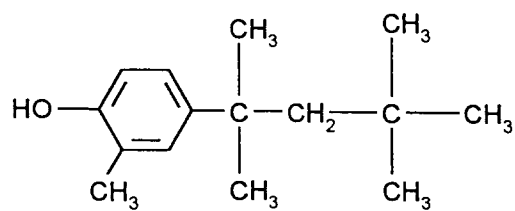
25



30

KL-10

35

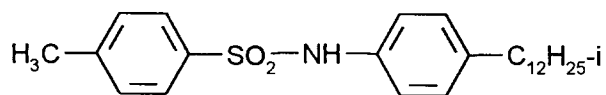


40

45

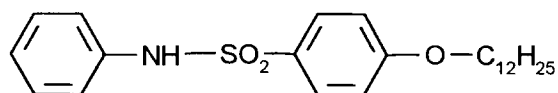
KL-11

50

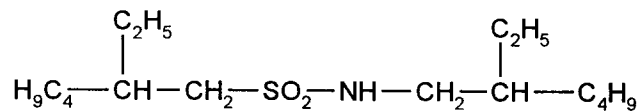


55

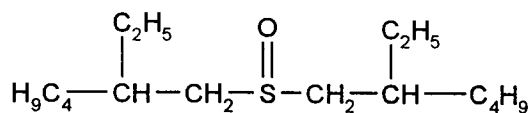
KL-12



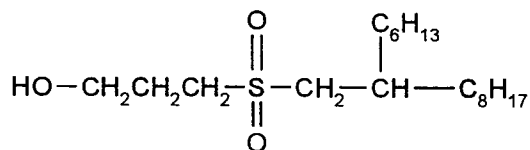
KL-13



KL-14



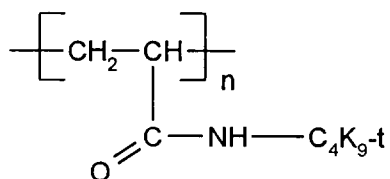
KL-15



KL-16 Edenol 1258 HPN (Hersteller: Henkel): Polyester aus Adipinsäure, Neopentylglykol und i-Dodecanol

KL-17 Ultramoll II (Hersteller: Bayer): Polyester aus Adipinsäure, 1,3- und 1,4-Butandiol

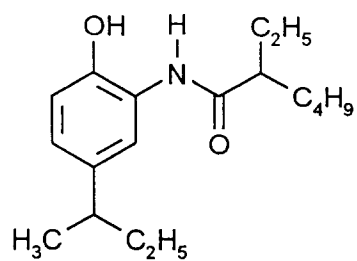
KL-18



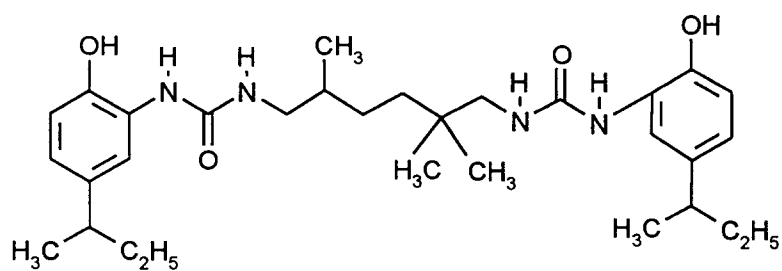
Bevorzugte Farbstoffstabilisatoren gehören folgenden Verbindungsklassen an: N-substituierte Aminophenole, aromatische Dihydroxyverbindungen sowie deren Derivate mit veresterter oder veretherter Hydroxygruppen, sterisch gehinderte Amine, Phosphorigsäureester, Phenole, Sulfide.

Beispiele für geeignete Verbindungen sind:

FS-1

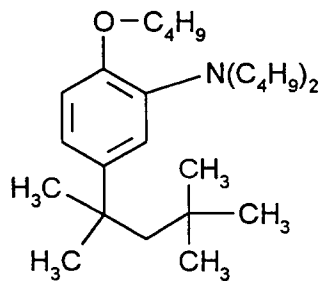


FS-2

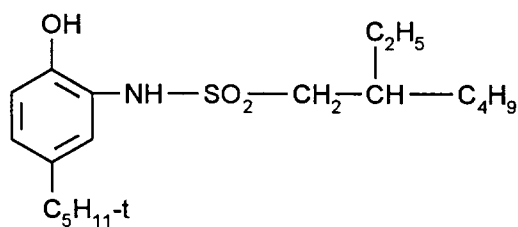


(Isomerengemisch)

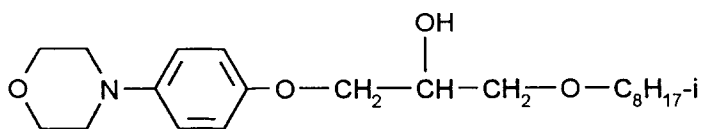
FS-3



FS-4

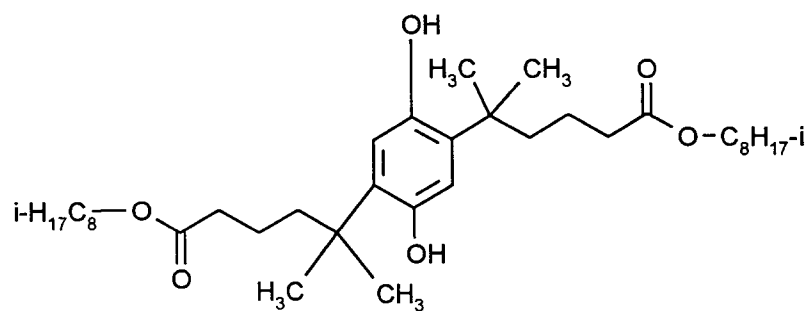


FS-6

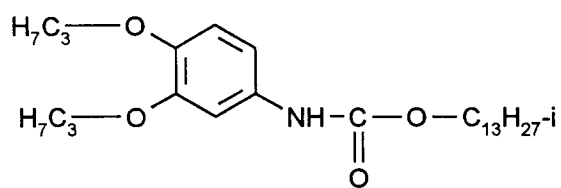
CCCCCc1ccc(OCCO)cc1OCOc1cc(R)cc(R)c(O)c1

8

FS-10

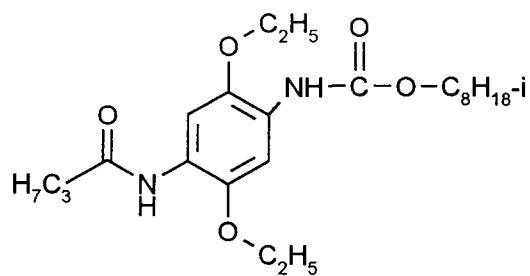


FS-11

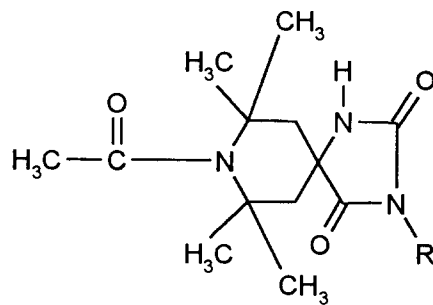


(Isomerengemisch)

FS-12

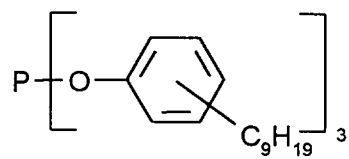


FS-13

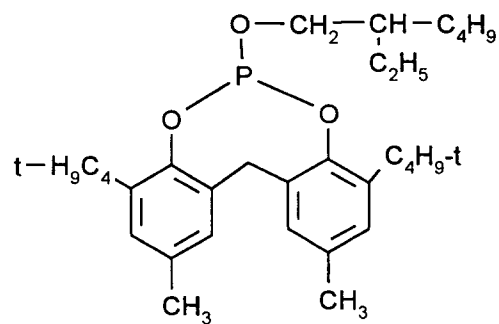


R = Isomerengemisch an (C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>)-Alkylresten

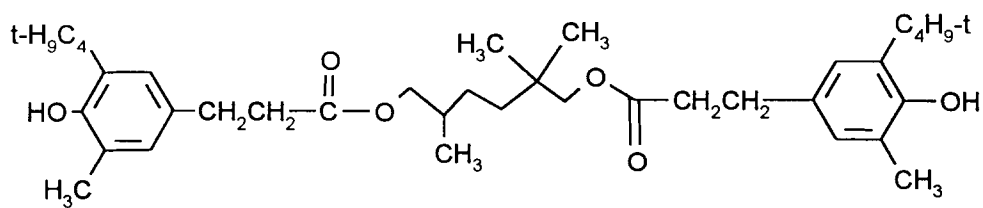
FS-14



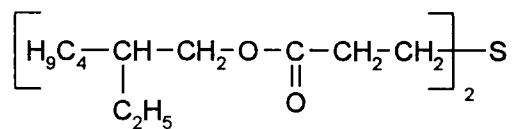
FS-15



FS-16

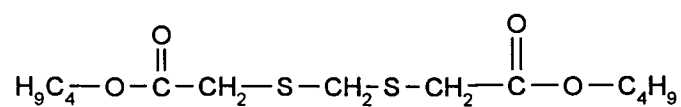


FS-17



FS-18

5

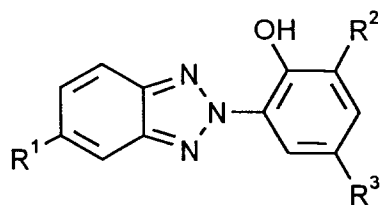


10

Beispiele für geeignete UV-Absorber sind:

15

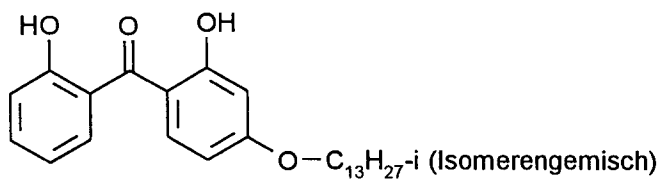
20



UV-1  
UV-2  
UV-3

$\text{R}^1 = \text{Cl}$ ;  $\text{R}^2 = -\text{C}_4\text{H}_9\text{-t}$ ;  $\text{R}^3 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_8\text{H}_7\text{-i}$   
 $\text{R}^1 = \text{H}$ ;  $\text{R}^2 = -\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-(Isomerengemisch)}$ ;  $\text{R}^3 = \text{CH}_3$

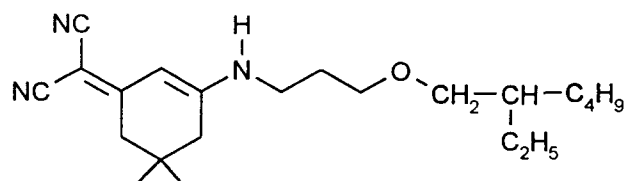
30



35

UV-4

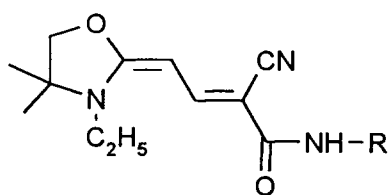
40



45

UV-5

50



55

$\text{R} = \text{Gemisch isomerer } \text{C}_{12}\text{-C}_{14}\text{-Alkylresten}$

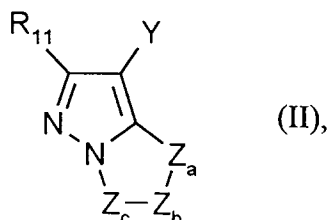
Die Kuppler werden üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 100 mmol/m<sup>2</sup> eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Kupplerlösungsmittel der Formel I können in einer Menge von 0,05 bis 3 g/g Kuppler eingesetzt werden, vorzugsweise von 0,05 bis 1,5 g/g Kuppler.

Der erfindungsgemäße Einsatz der wasserunlöslichen, öligen oder niedrigrschmelzenden fotografisch nützlichen Verbindung erfolgt in Mengen von 0,05 bis 3 g/g Kuppler, vorzugsweise von 0,05 bis 2 g/g Kuppler.

Das Verhältnis der Gesamtmenge der obengenannten fotografisch nützlichen Verbindungen zu der Gesamtmenge an Kupplerlösungsmitteln der Formel I beträgt 1:20 bis 20:1, vorzugsweise 1:5 bis 15:1.

Die erfindungsgemäßen Kupplerlösungsmittel werden insbesondere für Magentakuppler verwendet.

Bei den Magentakupplern handelt es sich vorzugsweise um Kuppler der allgemeinen Formel II



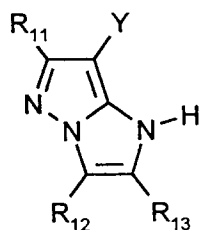
worin bedeuten:

R<sub>11</sub> H, Alkyl, Aralkyl oder Aryl;

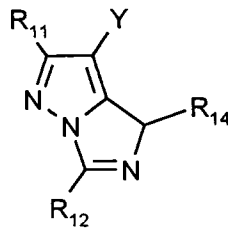
Y H oder eine durch Kupplung freisetzbare Gruppe;

Z<sub>a</sub>, Z<sub>b</sub>, Z<sub>c</sub> eine gegebenenfalls substituierte Methingruppe, =N- oder -NH-, wobei entweder die Bindung Z<sub>a</sub> - Z<sub>b</sub> oder die Bindung Z<sub>b</sub> - Z<sub>c</sub> eine Doppelbindung und die jeweils andere Bindung eine Einfachbindung ist.

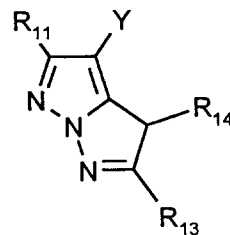
Geeignet sind vor allem Verbindungen der nachfolgenden Formeln II-A bis II-G:



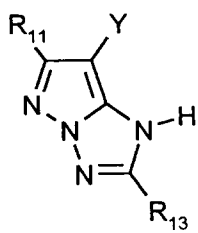
(II-A)



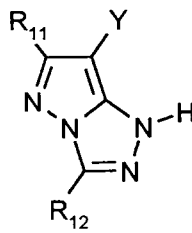
(II-B)



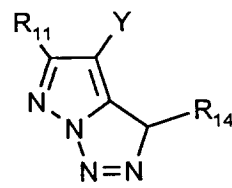
(II-C)



(II-D)



(II-E)



(II-F)



(II-G)

In den allgemeinen Formeln II-A bis II-G stehen die Reste  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  und  $R_{14}$  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 Y 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



worin  $R_{15}$  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  $R_{15}$  eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe.

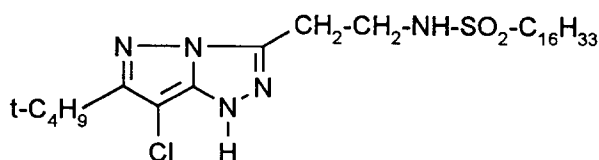
Beispiele von über Stickstoff angeknüpften abspaltbaren Gruppen sind in den folgenden deutschen Offenlegungsschriften (DE-A-) beschrieben: 2 536 191, 2 703 589, 2 813 522, 3 339 201.

Hierbei handelt es sich vielfach um 5-gliedrige heterocyclische Ringen, die über ein Ringstickstoffatom mit der Kupplungsstelle des Magentakupplers 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.

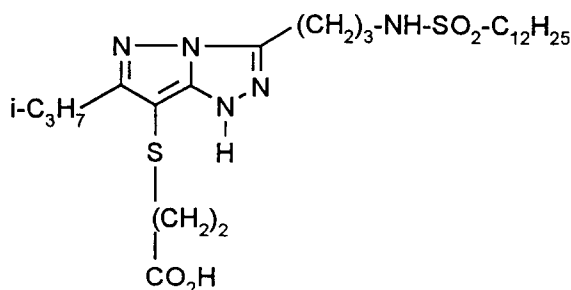
Wenn die abspaltbare Gruppe über ein Schwefelatom an die Kupplungsstelle des Kupplers gebunden ist, kann es sich bei ihr um den Rest einer diffusionsfähigen carbocyclischen oder heterocyclischen Mercaptoverbindung handeln, die die Entwicklung von Silberhalogenid zu inhibieren vermag. Derartige Inhibitorreste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

Besonders bevorzugte Kuppler entsprechen den Formeln II-D und II-E.  
Beispiele für Pyrazoloazolkuppler der Formel II sind:

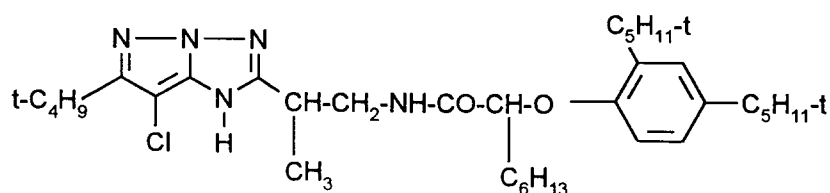
M-1



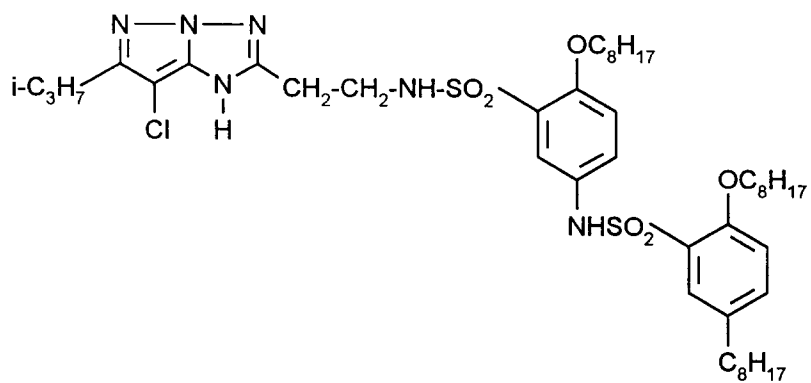
M-2



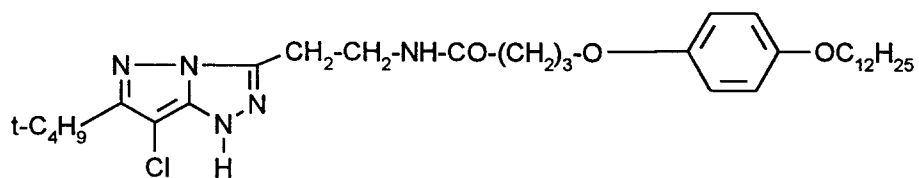
M-3



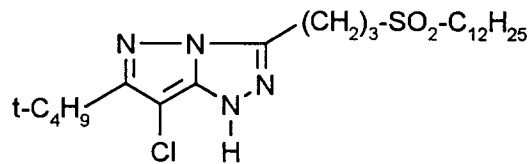
M-4



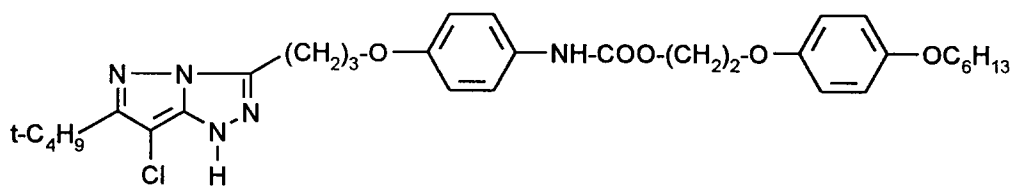
M-5



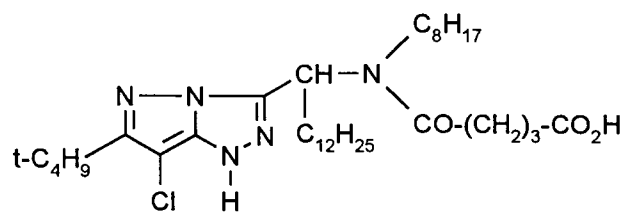
M-6



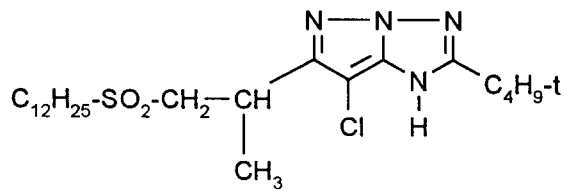
M-7



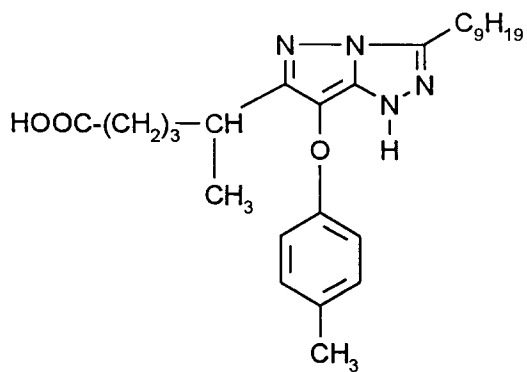
M-8



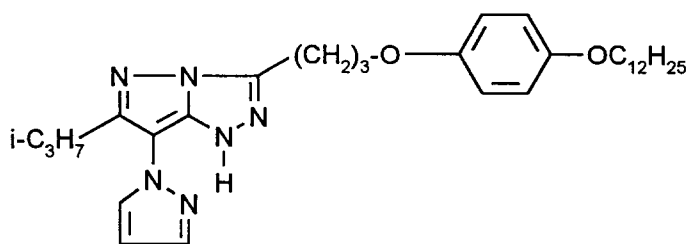
M-9



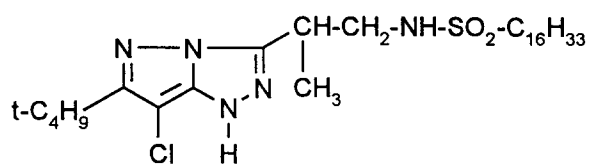
M-10



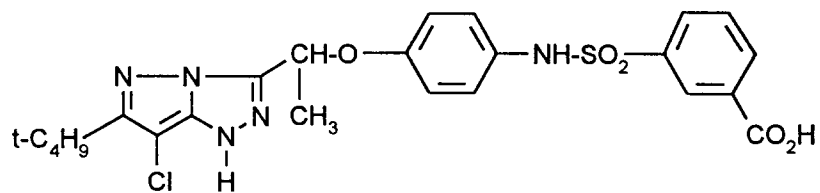
M-11



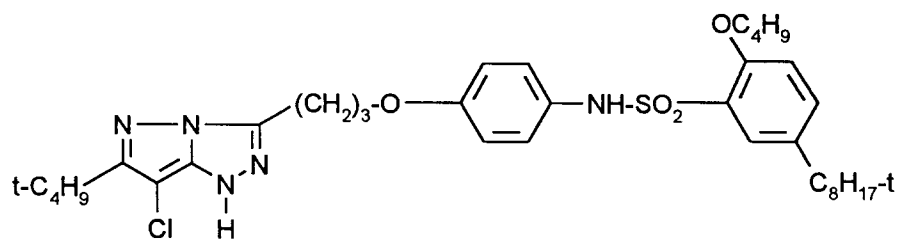
M-12



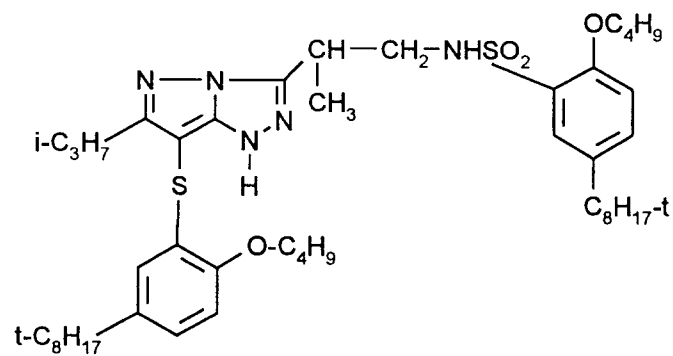
M-13



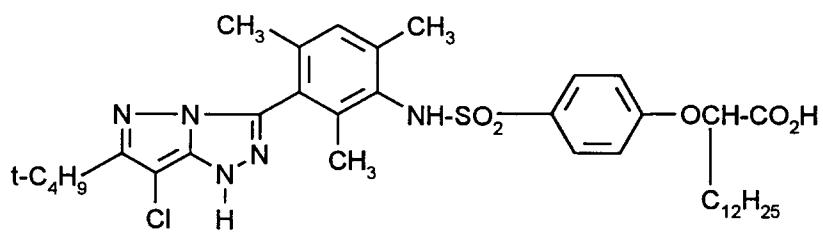
M-14



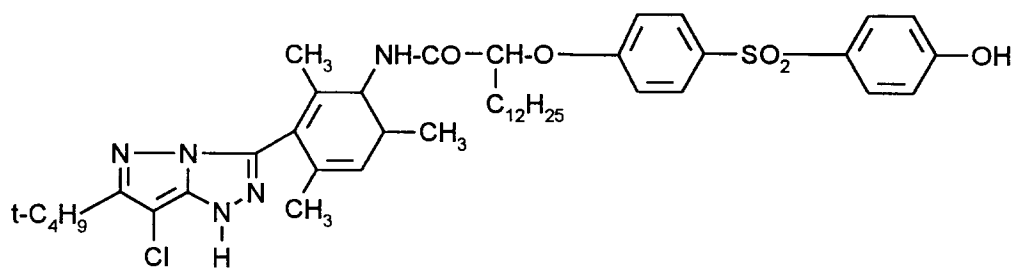
M-15



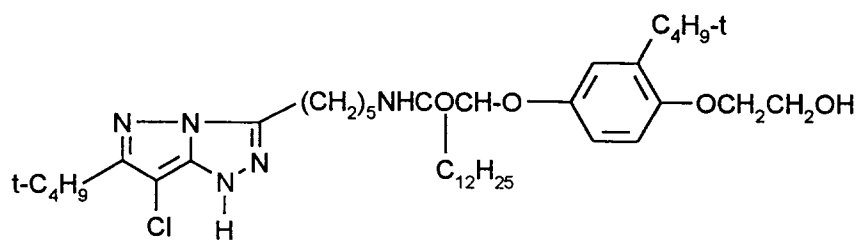
M-16



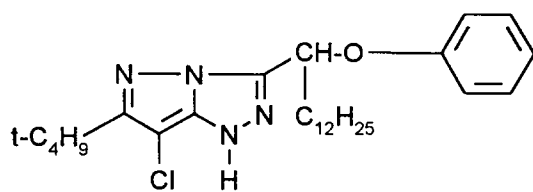
M-17



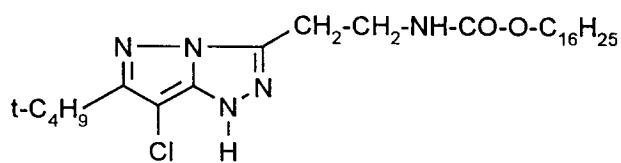
M-18



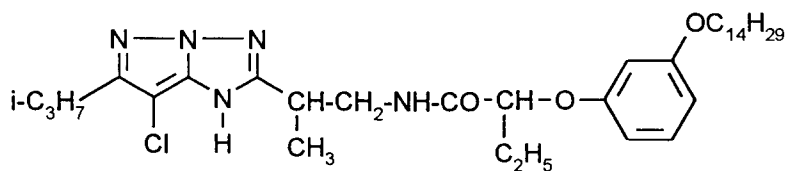
M-19



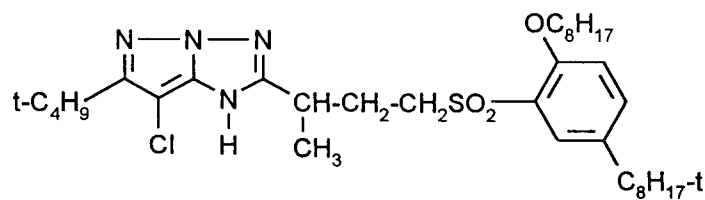
M-20



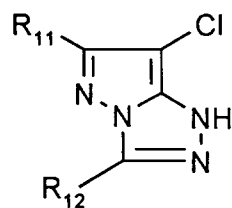
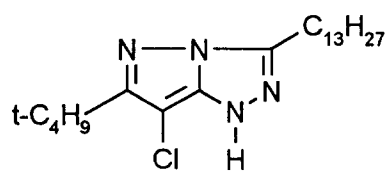
M-21



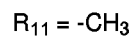
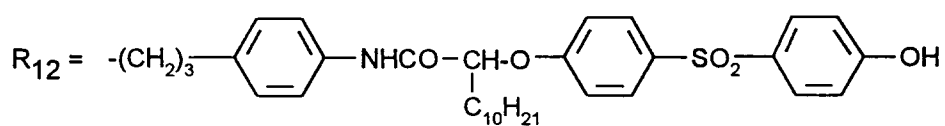
M-22



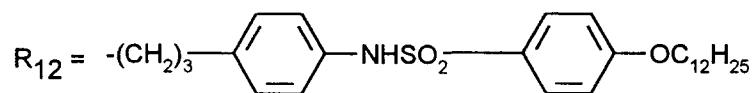
M-23



M-24

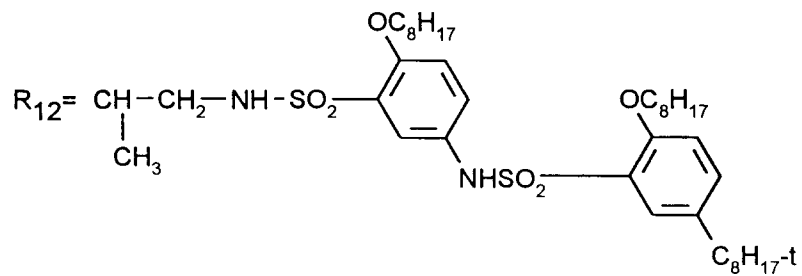


M-25



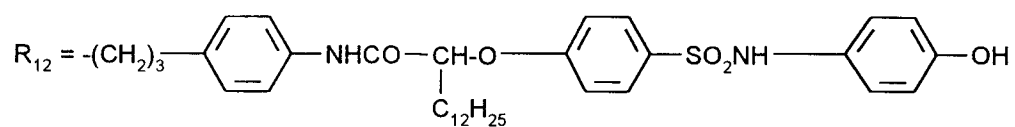
$R_{11} = -\text{CH}_3$

M-26



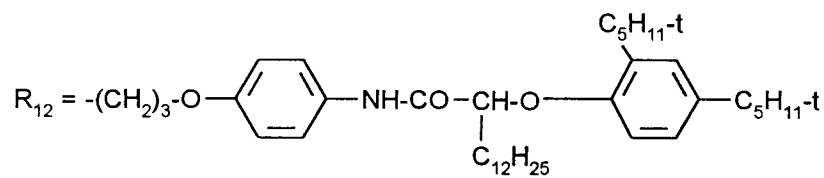
$R_{11} = -\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

M-27



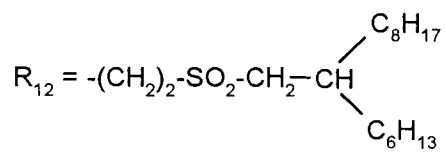
$R_{11} = -\text{CH}_3$

M-28

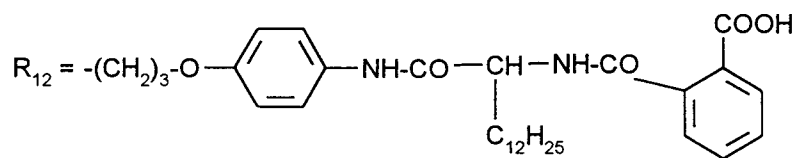


$R_{11} = -\text{CH}_3$

M-29

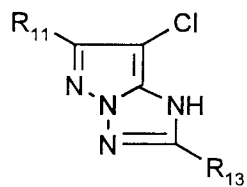


$R_{11} = -CH_3$

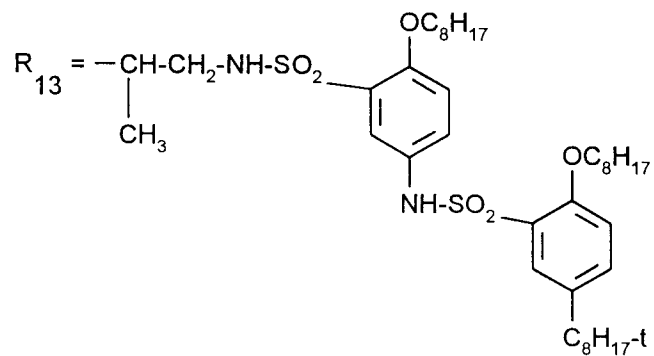


$R_{11} = -CH_3$

M-30

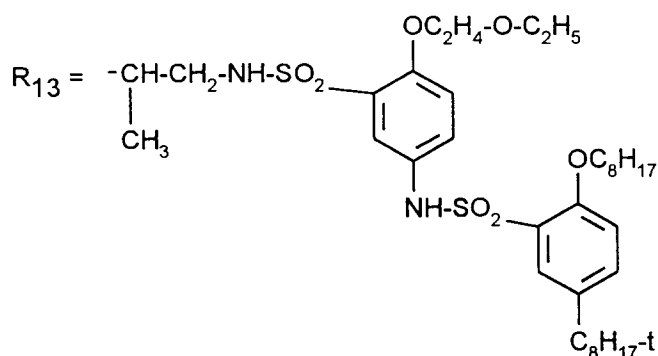


M-31

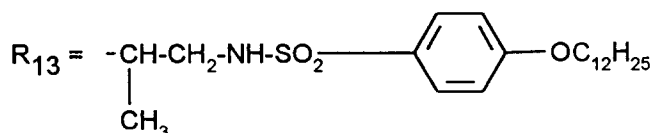


$R_{11} = -CH_3$

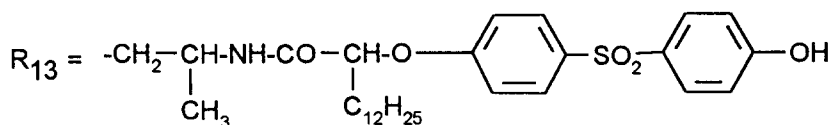
M-32

 $R_{11} = \text{-CH}_3$ 

M-33

 $R_{11} = \text{-C}_3\text{H}_7$ 

M-34

 $R_{11} = \text{-CH}_3$ 

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 der Formel I und eine wasserunlösliche, ölige oder niedrigschmelzende fotografisch nützliche Verbindung in Kombination mit einem Farbkuppler, vorzugsweise einem Magentakuppler, zugeordnet sind.

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

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  $\alpha$ -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.

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.

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 Alginat. Halbsynthetische Gelatineersatzstoffe sind in der Regel modifizierte Naturprodukte. Cellulosederivate wie Hydroxyalkylcellulose, Carboxymethylcellulose und Phthalylcellulose sowie Gelatinederivate, die durch Umsetzung mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln oder durch Aufpropfung von polymerisierbaren Monomeren erhalten worden sind, sind Beispiele hierfür.

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

Die vorzugsweise verwendete Gelatine kann durch sauren oder alkalischen Aufschluß erhalten sein. 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.

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, Formamidinsulfonsäure) 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 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, Carbaloxyl, Aryl substituiert sein können, sowie 9-Ethyl-naphthothiazia- bzw. -selenacarbocyanine 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 Apomercocyanine mit einer Rhodaningruppe.

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

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

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

Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. 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 Farbwiederkupplungsprodukten 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 Farbwiederkupplungsprodukten 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 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 Farbwiederkuppler 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-0 193 389 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 Farbwiederkupplungsprodukten 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-0 198 438 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.

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.

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. 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.

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.

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 rot empfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger häufig näher angeordnet als grün empfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blau empfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen grün empfindlichen Schichten und blau empfindlichen Schichten eine nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet.

Bei geeignet geringer Eigenempfindlichkeit der grün- bzw. rot empfindlichen Schichten kann man unter Verzicht auf die Gelbfilterschicht andere Schichtanordnungen wählen, bei denen auf den Träger z.B. die blau empfindlichen, dann die rot empfindlichen und schließlich die grün empfindlichen Schichten folgen.

Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxidaionsprodukten 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.

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 entfernt 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).

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

UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen einerseits die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch UV-reiches Tageslicht schützen und andererseits als Filterfarbstoffe das UV-Licht im Tageslicht bei der Belichtung absorbieren und so die Farbwiedergabe eines Films verbessern. Üblicherweise werden für die beiden Aufgaben Verbindungen unterschiedlicher Struktur eingesetzt. Beispiele sind arylsubstituierte Benzotriazolverbindungen (US-A-3 533 794), 4-Thiazolidonverbindungen (US-A-3 314 794 und 3 352 681), Benzophenonverbindungen (JP-A-2784/71), Zimtsäureesterverbindungen (US-A-3 705 805 und 3 707 375), Butadienverbindungen (US-A-4 045 229) oder Benzoxazolverbindungen (US-A-3 700 455).

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

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

Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers (Research Disclosure 307 105 (Nov. 1989), Kapitel VII, EP-A-O 246 766, 0 273 712, 0 304 067, 0 471 341, 0 524 540,

## EP 0 691 572 A1

0 544 316, 0 544 317 und 0 545 305 sowie DE-A-4 209 346, 4 320 444 und 4 323 477) können den folgenden chemischen Stoffklassen angehören o-, m- und p-Dihydroxybenzole, Hydroxychromane, 5-Hydroxycumarane, Spirochromane, Spiroindane, p-Alkoxyphenole, sterische gehinderte Phenole, Gallussäurederivate, Methylendioxybenzole, Aminophenole, Aminoaniline, sterisch gehinderte Amine, Derivate mit veresterten oder veretherten phenolischen Hydroxylgruppen bzw. Derivate mit acylierten oder alkylierten aromatischen Amingruppen, Metallkomplexe.

In vielen Fällen hat sich der Einsatz bestimmter Kombinationen von Farbbildstabilisatoren als besonders wirkungsvoll erwiesen. Solche Kombinationen sind z.B. beschrieben in US-A-5 104 782 und 5 139 931, EP-A-0 298 321, 0 355 660, 0 457 543, 0 477 870 und JP-A-0 305 1846, sowie in DE-A-4 314 669, 4 323 512 und 4 326 647.

10

15

20

25

30

35

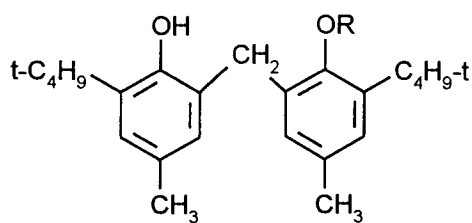
40

45

50

55

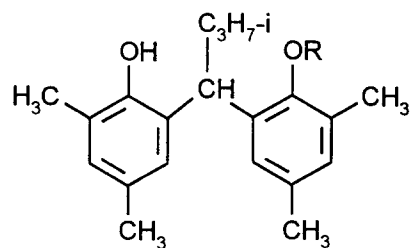
Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind:



R = H

R = -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

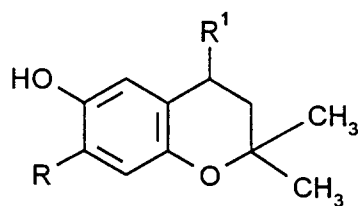
R = -CO-CH=CH<sub>2</sub>



R = H

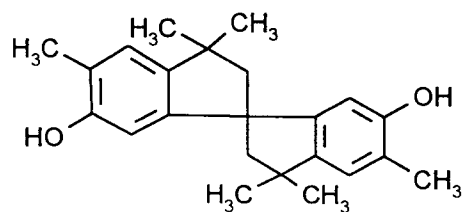
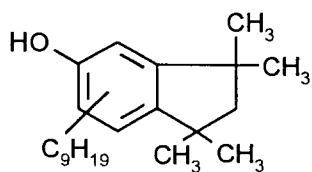
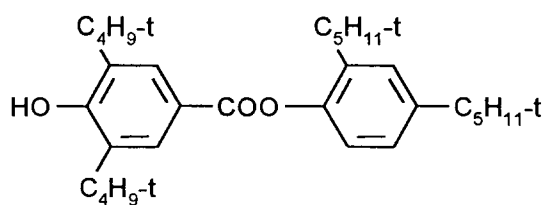
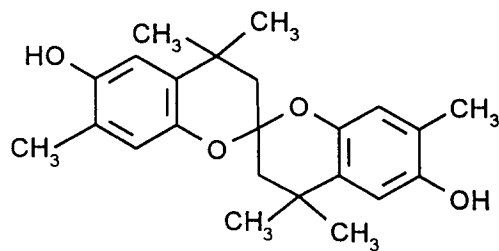
R = -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

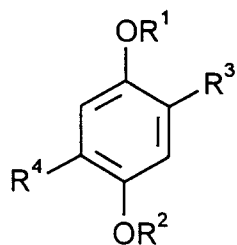
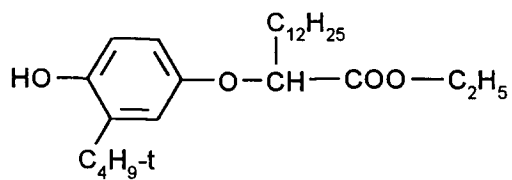
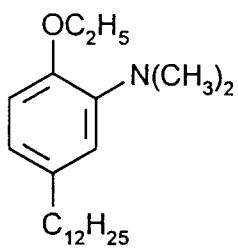
R = -CONH-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>



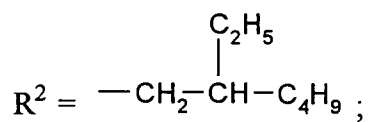
R = -C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-t; R<sup>1</sup> = -CH<sub>3</sub>

R = -C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>; R<sup>1</sup> = -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-i

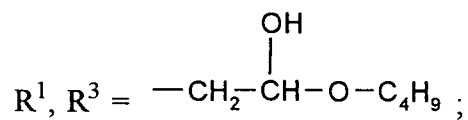




R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = -C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = -C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-t  
 R<sup>1</sup> = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; R<sup>2</sup> = -C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>;  
 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-t  
 R<sup>1</sup> = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH;

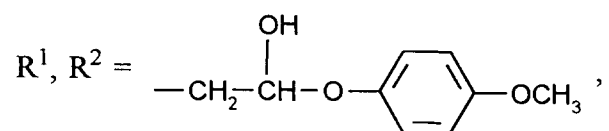


R<sup>3</sup> = H; R<sup>4</sup> = -C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-t



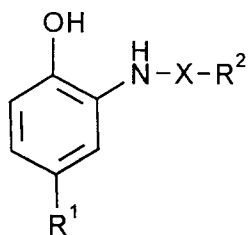
R, R<sup>4</sup> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-t

5



10 R<sup>3</sup> = H; R<sup>4</sup> = -CH<sub>3</sub>

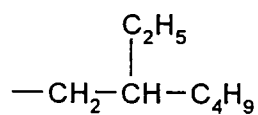
15



20

X = -CONH-; R<sup>1</sup> = -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-t; R<sup>2</sup> =

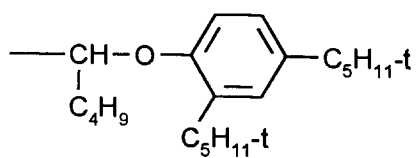
25



30

X = -CO-; R<sup>1</sup> = -CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> =

35



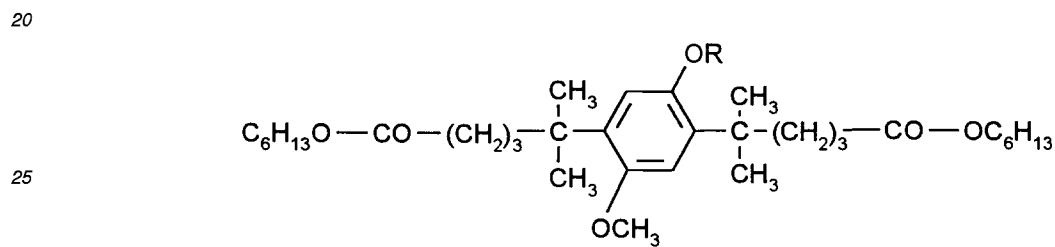
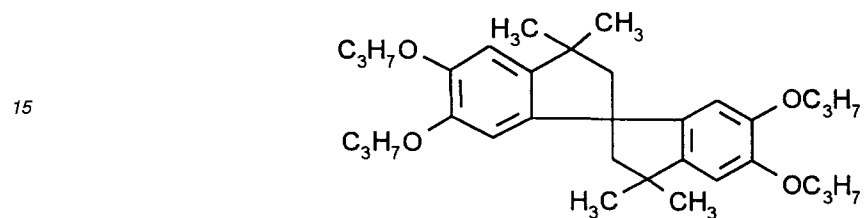
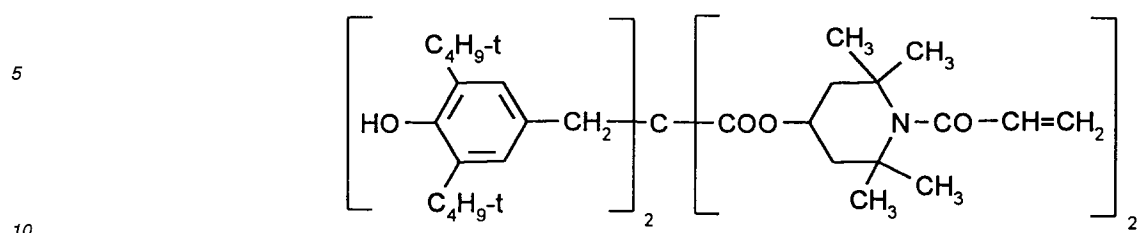
40

45

50

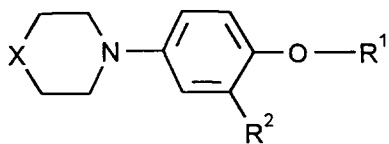
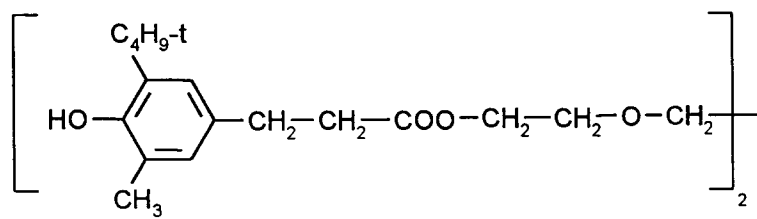
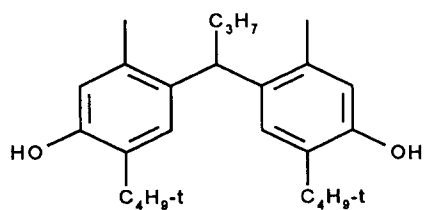
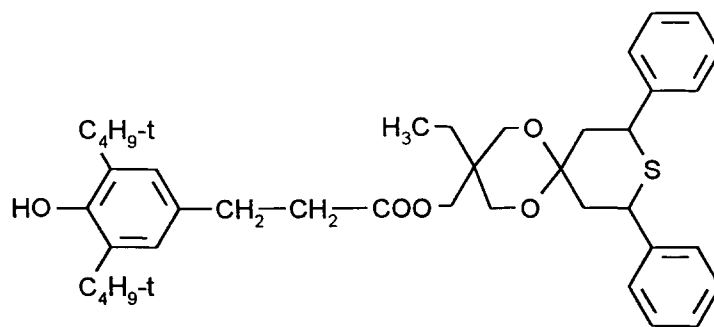
55

X = -SO<sub>2</sub>-; R<sup>1</sup> = -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup> = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>;



R = H

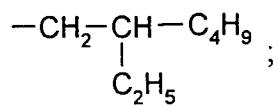
R = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH



40

X = -SO<sub>2</sub>-; R<sup>1</sup> = -C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>-i; R<sup>2</sup> = H

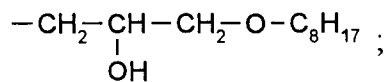
X = -O-; R<sup>1</sup> =

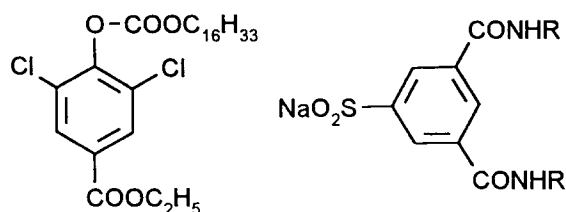
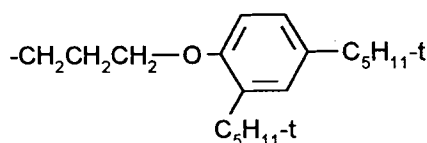


50

R = -CH<sub>3</sub>

X = >N-SO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>; R<sup>1</sup> =



R<sup>2</sup> = HR = -C<sub>14</sub>H<sub>29</sub> R=

und die als EOP-Fänger aufgeführten Verbindungen.

**Beispiel 1**

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

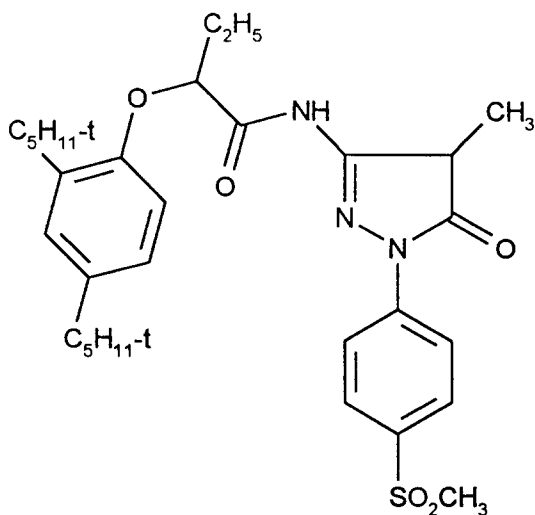
Schichtaufbau Probe 1

- Schicht 1: (Substratschicht)  
0,2 g Gelatine
- Schicht 2: (blauempfindliche Schicht)  
blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm) aus 0,63 g  
AgNO<sub>3</sub> mit  
1,38 g Gelatine  
0,75 g Gelbkuppler XY-1  
0,2 g Weißkuppler XW-1  
0,29 g KL-17  
0,15 g Farbstoffstabilisator XST-1
- Schicht 3: (Schutzschicht)  
1,1 g Gelatine  
0,04 g 2,5-Di-tert.-octylhydrochinon  
0,04 g TKP  
0,04 g Verbindung XSC-1
- Schicht 4: (grünempfindliche Schicht)  
grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,6 µm) aus 0,35 g  
AgNO<sub>3</sub> mit  
1,08 g Gelatine  
0,31 g Magentakuppler M-23  
0,20 g Farbstoffstabilisator XST-2  
0,10 g Farbstoffstabilisator XST-3  
0,31 g KL-5

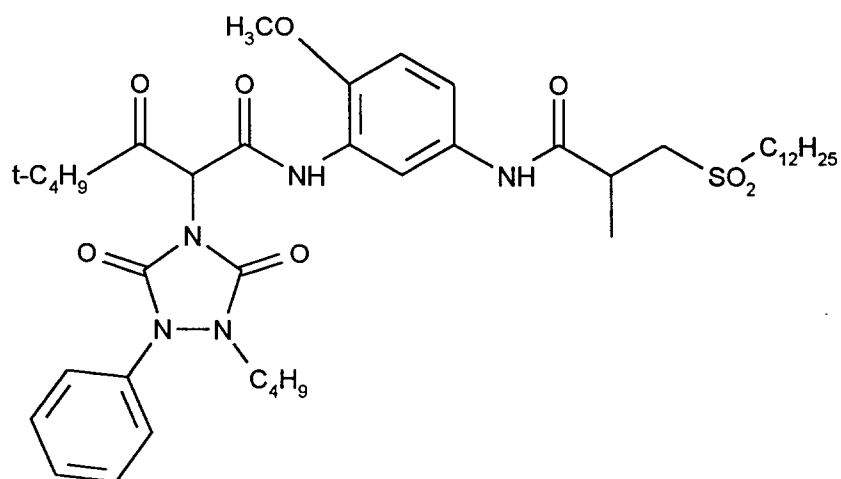
- Schicht 5: (UV-Schutzschicht)  
 1,15 g Gelatine  
 0,4 g UV-Absorber XUV-1  
 0,2 g UV-Absorber XUV-2  
 0,025 g 2,5 Dioctylhydrochinon  
 0,04 g TKP  
 0,02 g Verbindung XSC-1
- Schicht 6: (rotempfindliche Schicht)  
 rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Komdurchmesser 0,5  $\mu\text{m}$ ) aus  
 0,3 g  $\text{AgNO}_3$  mit  
 0,75 g Gelatine  
 0,36 g Cyankuppler XC-1  
 0,36 g TKP
- Schicht 7: (UV-Schutzschicht)  
 0,35 g Gelatine  
 0,15 g UV-Absorber XUV-1  
 0,05 g UV-Absorber XUV-2  
 0,15 g TKP
- Schicht 8: (Schutzschicht)  
 0,9 g Gelatine  
 0,3 g Härtungsmittel XH-1

In Probe 1 wurden folgende Verbindungen verwendet:

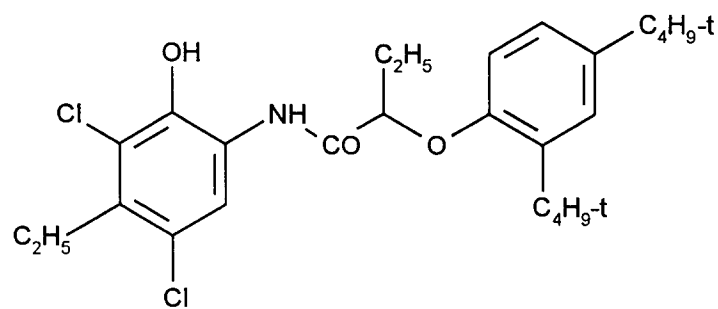
XW-1



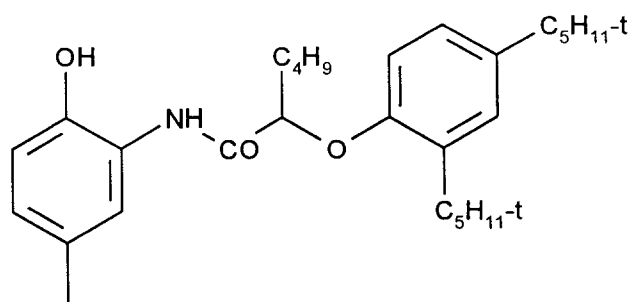
XY-1



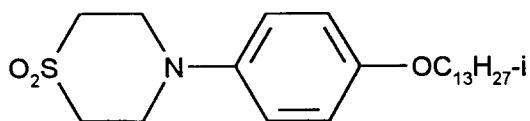
XC-1



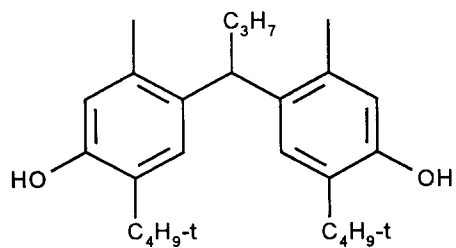
XST-1



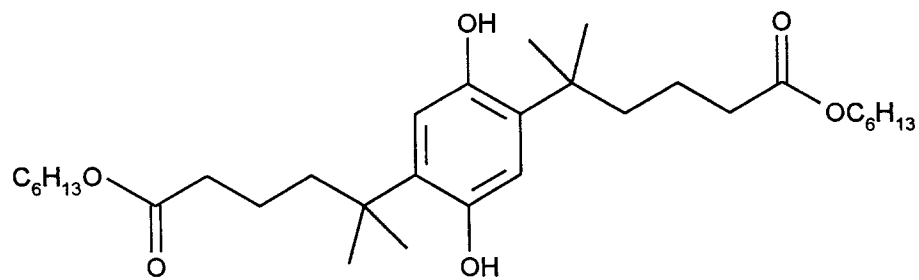
XST-2



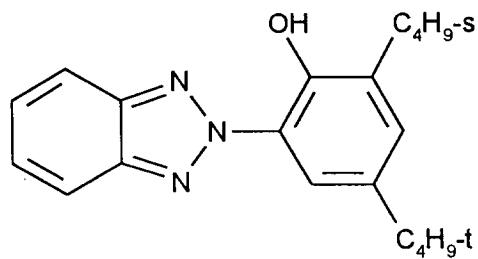
XST-3



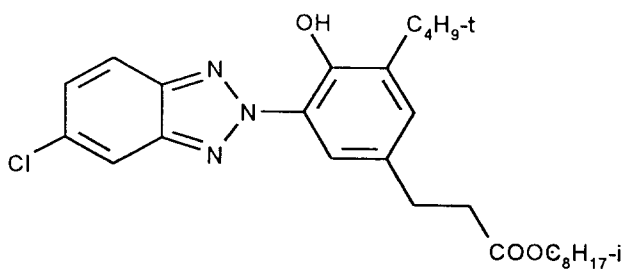
XSC-1



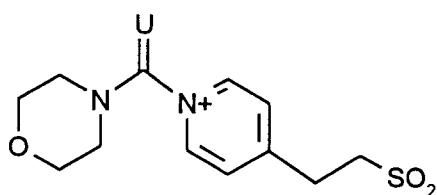
XUV-1



XUV-2



XH-1

Proben 2 bis 16

Proben 2 bis 16 werden in gleicher Weise hergestellt wie Probe 1, aber mit Variation folgender Bausteine der Schicht 4, wie in Tabelle 1 angegeben:

- (a) Ersatz vom KL-5 durch Vergleichsverbindungen bzw. erfindungsgemäße Kupplerlösungsmittel
- (b) Zusatz von erfindungsgemäßen fotografisch nützlichen Verbindungen (FNV) mit einem Schmelzpunkt  $<50^{\circ}\text{C}$
- (c) Ersatz der Farbstoffstabilisatoren XST-2 und XST-3 durch andere Farbstoffstabilisatoren
- (d) Ersatz des Magentakupplers M-23 durch die Kuppler M-1 oder M-6
- (e) Anpassung der Silberhalogenidmenge, um gleiche Gradation und Maximaldichte zu erhalten.

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

a) Farbentwickler - 45 s - 35°C

|                                                                 |        |
|-----------------------------------------------------------------|--------|
| Triethanolamin                                                  | 9,0 g  |
| N,N-Diethylhydroxylamin                                         | 4,0 g  |
| Diethylenglykol                                                 | 0,05 g |
| 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methansulfonamidoethyl-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-trisulfonsäuretratriumsalz            | 0,3 g  |
| auffüllen mit Wasser auf 1 000 ml; pH 10,0                      |        |

b) Bleichfixierbad - 45 s - 35°C

|                                                    |        |
|----------------------------------------------------|--------|
| Ammoniumthiosulfat                                 | 75 g   |
| Natriumhydrogensulfid                              | 13,5 g |
| Ammoniumacetat                                     | 2,0 g  |
| Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz) | 57 g   |
| Ammoniak 25 %ig                                    | 9,5 g  |
| auffüllen mit Essig auf 1 000 ml; pH 5,5           |        |

c) Wässern - 2 min - 33°C

Anschließend wurden Gradation und Maximaldichte sowie die prozentualen Nebendichten gemessen (Tabelle 2).

Die Proben wurden dem Licht einer für Tageslicht normierten Xenonlampe ausgesetzt und mit  $10 \times 10^6$  luxh belichtet; danach wurde die prozentuale Dichteabnahme gemessen (Tabelle 2).

**Tabelle 1** Die in Klammern angegebenen Zahlen geben die Einsatzmenge in Gew.-%, bezogen auf den Farbkuppler an (E = erfundungsgemäß, V = Vergleich)

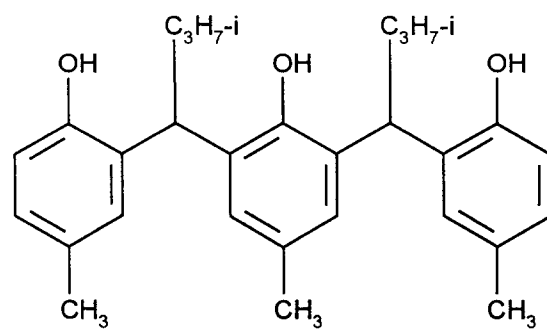
| Probe  | Kuppler | Silberauftrag         | Kuppler-Lösungsmittel | FNV        | Farbstoffstabilisatoren |
|--------|---------|-----------------------|-----------------------|------------|-------------------------|
| 1 (V)  | M-23    | 0,35 g/m <sup>2</sup> | KL-5 (100)            | -          | XST-2 (65), ST-3 (32)   |
| 2 (V)  | M-23    | 0,33 g/m <sup>2</sup> | KL-1 (100)            | -          | XST-2 (65), ST-3 (32)   |
| 3 (V)  | M-23    | 0,34 g/m <sup>2</sup> | KL-4 (100)            | -          | XST-2 (65), ST-3 (32)   |
| 4 (E)  | M-23    | 0,26 g/m <sup>2</sup> | I-7 (60)              | KL-5 (40)  | XST-2 (65), ST-3 (32)   |
| 5 (E)  | M-23    | 0,25 g/m <sup>2</sup> | I-4 (80)              | KL-16 (20) | XST-2 (65), ST-3 (32)   |
| 6 (V)  | M-23    | 0,35 g/m <sup>2</sup> | KL-6 (50)             | FS-8 (50)  | XST-2 (50), ST-4 (40)   |
| 7 (E)  | M-23    | 0,26 g/m <sup>2</sup> | I-8 (50)              | FS-8 (50)  | XST-2 (50), ST-4 (40)   |
| 8 (V)  | M-6     | 0,33 g/m <sup>2</sup> | KL-6 (100)            | -          | XST-2 (160)             |
| 9 (V)  | M-6     | 0,33 g/m <sup>2</sup> | KL-6 (50)             | FS-1 (40)  | XST-2 (160)             |
| 10 (V) | M-6     | 0,32 g/m <sup>2</sup> | KL-2 (100)            | FS-1 (40)  | XST-2 (160)             |
| 11 (E) | M-6     | 0,26 g/m <sup>2</sup> | I-2 (100)             | FS-1 (40)  | XST-2 (160)             |
| 12 (E) | M-6     | 0,26 g/m <sup>2</sup> | I-9 (100)             | FS-1 (40)  | XST-2 (160)             |
| 13 (V) | M-1     | 0,34 g/m <sup>2</sup> | KL-7 (100)            | -          | XST-5 (100)             |
| 14 (E) | M-1     | 0,27 g/m <sup>2</sup> | I-5 (70)              | KL-5 (30)  | XST-5 (100)             |
| 15 (V) | M-1     | 0,34 g/m <sup>2</sup> | KL-8 (100)            | FS-6 (60)  | XST-3 (40)              |
| 16 (E) | M-1     | 0,26 g/m <sup>2</sup> | I-6 (100)             | FS-6 (60)  | XST-3 (40)              |

XST-4

5

10

15



XST-5

20

25

30

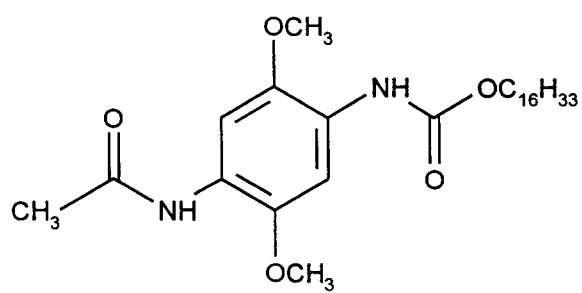
35

40

45

50

55



**Tabelle 2**

| Probe  | Gradation | Maximaldichte | prozentuale Nebendichte bei D = 1,5 |     |     | prozentualer Dichterückgang bei Anfangsdichten |         |
|--------|-----------|---------------|-------------------------------------|-----|-----|------------------------------------------------|---------|
|        |           |               | gb                                  | pp  | bg  | D = 0,6                                        | D = 1,4 |
| 1 (V)  | 3,16      | 2,54          | 24,7                                | 100 | 7,6 | 44                                             | 20      |
| 2 (V)  | 3,04      | 2,56          | 23,1                                | 100 | 6,9 | 56                                             | 25      |
| 3 (V)  | 3,10      | 2,55          | 23,2                                | 100 | 7,1 | 53                                             | 24      |
| 4 (E)  | 3,12      | 2,57          | 23,9                                | 100 | 7,2 | 34                                             | 15      |
| 5 (E)  | 3,10      | 2,55          | 23,8                                | 100 | 7,3 | 33                                             | 14      |
| 6 (V)  | 2,95      | 2,50          | 24,2                                | 100 | 7,4 | 38                                             | 18      |
| 7 (E)  | 3,10      | 2,58          | 23,4                                | 100 | 6,9 | 31                                             | 13      |
| 8 (V)  | 3,02      | 2,53          | 23,1                                | 100 | 8,2 | 53                                             | 25      |
| 9 (V)  | 3,13      | 2,56          | 23,2                                | 100 | 8,1 | 40                                             | 19      |
| 10 (V) | 3,1       | 2,57          | 23,2                                | 100 | 7,6 | 48                                             | 23      |
| 11 (E) | 3,18      | 2,59          | 23,2                                | 100 | 7,7 | 35                                             | 15      |
| 12 (E) | 3,20      | 2,60          | 23,1                                | 100 | 7,7 | 34                                             | 15      |
| 13 (V) | 2,86      | 2,45          | 23,0                                | 100 | 8,3 | 46                                             | 21      |
| 14 (E) | 2,85      | 2,47          | 23,1                                | 100 | 7,7 | 38                                             | 16      |
| 15 (V) | 2,81      | 2,46          | 23,0                                | 100 | 8,1 | 44                                             | 19      |
| 16 (E) | 2,87      | 2,46          | 23,9                                | 100 | 7,6 | 37                                             | 15      |

Wie das Beispiel 1 zeigt, verbessern Kupplerlösungsmittel der Formel I

1) die Kupplungsaktivität: bei erheblich verringertem Silberauftrag werden vergleichbare Gradation und Maximaldichte, wie mit den Vergleichsverbindungen KL-1, KL-2 und KL-4 bis KL-8, erreicht, d.h. die Farbausbeute steigt deutlich an;

2) die Nebendichten des Bildfarbstoffes im Vergleich zu üblichen Kupplerlösungsmitteln wie KL-5 bis KL-8;

3) die Bildfarbstoffstabilität gegenüber Lichteinwirkung im Vergleich zu KL-1, KL-2 und KL-4 bis KL-8.

Die als Vergleich eingesetzten Kupplerlösungsmittel KL-1, KL-2 und KL-4 verringern zwar ebenfalls die Nebendichten der Bildfarbstoffe, verschlechtern jedoch gleichzeitig die Farbstoffstabilität gegenüber üblichen Kupplerlösungsmitteln wie KL-5 bis KL-8.

## Beispiel 2

### Probe 17

Es werden 10 g des Kupplers M-23 und 10 g des Kupplerlösungsmittels KL-5 in 20 g niedrig siedendem Hilfslösungsmittel gelöst und in 100 g 10 %iger wäßriger Gelatinelösung dispergiert. Das Hilfslösungsmittel wird entfernt. Die Hälfte des so erhaltenen Kuppleremulgates wird zur Bestimmung der Lagerstabilität einer Digestionsprüfung unterzogen. Dazu wird das Emulgat 5 Tage bei 40°C gelagert und nach 1, 3 und 5 Tagen begutachtet. Hierzu wird mittels Mikroskop das Auftreten von Kristallen ermittelt sowie mittels Laserkorrelationspektroskopie die mittlere Teilchengröße und mit einem Coulter Counter der Grobteilchenanteil bestimmt (Tabelle 5).

Die andere Hälfte des Emulgates wird zur Herstellung einer grünempfindlichen fotografischen Silberhalogenidemulsionsschicht mit folgendem Aufbau verwendet:

Auf einem Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier wurden die folgenden Schichten aufgebracht. Die Mengenangaben beziehen sich auf 1 m<sup>2</sup>.

- Schicht 1: Substratschicht aus 200 mg Gelatine
- Schicht 2: grünempfindliche Silberchloridbromidemulsion (99,5 mol-% Chlorid) aus 0,30 g AgNO<sub>3</sub>  
0,75 g Gelatine  
0,31 g Magentakuppler M-23  
0,31 g Kupplerlösungsmittel KL-5
- Schicht 3: Schutzschicht aus 0,8 g Gelatine und 110 mg Härtungsmittel XH-1

Die so hergestellte Schicht wurde hinter einem Stufenkeil belichtet und wie bei Beispiel 1 beschrieben verarbeitet. Anschließend wurden Gradation und Maximaldichte bestimmt (Tabelle 4) und die Probe dem Licht einer für Tageslicht normierten Xenonlampe ausgesetzt und mit 5 x 10<sup>6</sup> luxh belichtet; danach wurde die prozentuale Dichteabnahme gemessen (Tabelle 4).

### Proben 17-23

Die Proben 17 bis 23 wurden in gleicher Weise hergestellt wie Probe 16 mit dem Unterschied, daß das Kupplerlösungsmittel gegen die in Tabelle 3 angegebenen Verbindungen und den Proben 21 bis 23 der Magentakuppler M-23 gegen M-6 ausgetauscht wurde. Außerdem wurde den Proben 19 bis 23 eine fotografisch nützliche Verbindung zuge-

Tabelle 3

| Zellen in Klammern geben die eingesetzten Mengen in Gew.-%<br>bezüglich Kuppler an (V = Vergleich, E = erfindungsgemäß) |         |                      |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------------------|------------|
| Probe                                                                                                                   | Kuppler | Kupplerlösungsmittel | FNV        |
| 16 (V)                                                                                                                  | M-23    | KL-5 (100)           | -          |
| 17 (V)                                                                                                                  | M-23    | I-7 (100)            | -          |
| 18 (V)                                                                                                                  | M-23    | I-4 (100)            | -          |
| 19 (E)                                                                                                                  | M-23    | I-7 (70)             | KL-5 (30)  |
| 20 (E)                                                                                                                  | M-23    | I-4 (70)             | KL-6 (30)  |
| 21 (V)                                                                                                                  | M-6     | KL-6 (100)           | XST-2 (80) |
| 22 (V)                                                                                                                  | M-6     | I-5 (100)            | XST-2 (80) |
| 23 (E)                                                                                                                  | M-6     | I-5 (100)            | FS-5 (80)  |

Tabelle 4

| prozentuale Dichteabnahme bei Anfangsdichten |           |                  |         |         |
|----------------------------------------------|-----------|------------------|---------|---------|
| Probe                                        | Gradation | D <sub>max</sub> | D = 0,6 | D = 1,4 |
| 16 (V)                                       | 2,75      | 2,09             | 68      | 41      |
| 17 (V)                                       | 3,18      | 2,31             | 53      | 30      |
| 18 (V)                                       | 3,20      | 2,30             | 55      | 31      |
| 19 (E)                                       | 3,17      | 2,29             | 54      | 30      |
| 20 (E)                                       | 3,18      | 2,28             | 56      | 32      |
| 21 (V)                                       | 3,10      | 2,28             | 27      | 14      |
| 22 (V)                                       | 3,42      | 2,40             | 21      | 8       |
| 23 (E)                                       | 3,42      | 2,39             | 19      | 7       |

**Tabelle 5**

(K: Kristalle [-=keine, 0 = wenig, + = viele]  
 $\Delta T$ : Zunahme der mittleren Teilchengröße in %,  
 G = Grobteilchenbelastung [Anzahl der Teilchen  $>5\mu\text{m}$  in ppm]

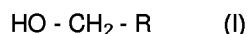
| Probe  | nach Lagerung von |            |      |         |            |      |         |            |       |
|--------|-------------------|------------|------|---------|------------|------|---------|------------|-------|
|        | 1 Tag             |            |      | 3 Tagen |            |      | 5 Tagen |            |       |
|        | K                 | $\Delta T$ | G    | K       | $\Delta T$ | G    | K       | $\Delta T$ | G     |
| 16 (V) | -                 | 5          | <100 | -       | 11         | <100 | -       | 15         | 500   |
| 17 (V) | -                 | 10         | <100 | -       | 30         | 1000 | -       | 49         | 20000 |
| 18 (V) | 0                 | 12         | <100 | 0       | 35         | 5000 | 0       | 58         | 50000 |
| 19 (E) | -                 | 6          | <100 | -       | 9          | <100 | -       | 18         | 1000  |
| 20 (E) | -                 | 3          | <100 | -       | 7          | <100 | -       | 10         | 500   |
| 21 (V) | -                 | 17         | <100 | 0       | 43         | 500  | +       | 68         | 10000 |
| 22 (V) | -                 | 21         | <100 | 0       | 51         | 300  | +       | 73         | 10000 |
| 23 (E) | -                 | 4          | <100 | -       | 8          | 300  | -       | 12         | 1000  |

Wie die Tabelle 4 zeigt, verbessern Kupplerlösungsmittel der Formel I sowohl die Kupplungsaktivität und die Farbausbeute als auch die Lichtbeständigkeit des Bildfarbstoffes. Unabhängig vom Zusatz einer wasserunlöslichen fotografisch nützlichen Verbindung mit einem Schmelzpunkt kleiner  $50^\circ\text{C}$ .

Aus Tabelle 5 ist jedoch zu ersehen, daß der erfindungsgemäße Zusatz der genannten FNV eine erhebliche Verbesserung der Lagerstabilität bewirkt, was für die Produktion von fotografischen Materialien sehr wichtig ist.

### Patentansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das auf einem Schichtträger wenigstens eine blauempfindliche, einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine grünempfindliche, einen Magenta-kuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine rotempfindliche, einen Cyankuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht sowie übliche nichtlichtempfindliche Schichten enthält, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Kuppler in einer Mischung aus einer Verbindung der Formel I und einer davon verschiedenen wasserunlöslichen fotografisch nützlichen Verbindung mit einem Schmelzpunkt  $\leq 50^\circ\text{C}$  gelöst ist:

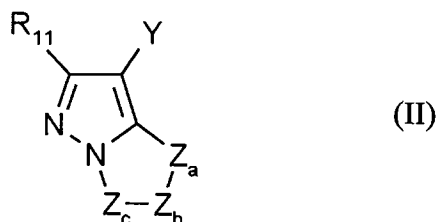


worin R Alkyl mit 9 - 17 C-Atomen bedeutet.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die fotografisch nützliche Verbindung ein Kupplerlösungsmittel, ein Bildfarbstoffstabilisator oder ein UV-Absorber ist.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die fotografisch nützliche Verbindung ein Kupplerlösungsmittel aus einer der folgenden Verbindungsklassen ist: Carbonsäureamide, Carbonsäureester, Phosphor- und Phosphonsäureester, Alkylphenole, Sulfonsäureamide, Sulfoxide und Sulfone, Polyester, Polyacrylate und Polyurethane.
4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die fotografisch nützliche Verbindung ein Bildfarbstoffstabilisator aus einer der folgenden Verbindungsklassen ist:

N-substituierte Aminophenole und aromatische Dihydroxyverbindungen bzw. deren Derivate mit veresterten oder veretherten Hydroxylgruppen, sterisch gehinderte Amine, Phosphorigsäureester, Phenole, Sulfide.

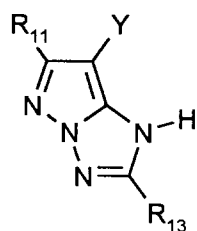
5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Magentakuppler um einen Kuppler der Formel II handelt:



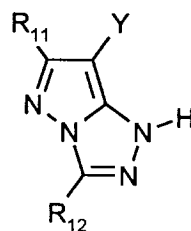
worin bedeuten:

R<sub>11</sub> H, Alkyl, Aralkyl oder Aryl;  
 Y H oder eine durch Kupplung freisetzbare Gruppe;  
 Z<sub>a</sub>, Z<sub>b</sub>, Z<sub>c</sub> eine gegebenenfalls substituierte Methingruppe, =N- oder -NH-, wobei entweder die Bindung Z<sub>a</sub>-Z<sub>b</sub> oder die Bindung Z<sub>b</sub>-Z<sub>c</sub> eine Doppelbindung und die jeweils andere Bindung eine Einfachbindung ist.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Magentakuppler einer der allgemeinen Formeln II-D und II-E entspricht



(II-D)



(II-E)

worin

R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> und R<sub>13</sub> für Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkoxy, Aroxy, Alkylthio, Arylthio, Amino, Anilino, Acylamino, Cyano, Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl oder Sulfamoyl stehen, wobei diese Reste weiter substituiert sein können.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 10 9935

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                    | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                | Betrifft Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| X                                                                                                                                                                                                                                            | EP-A-0 550 359 (EASTMAN KODAK COMPANY)<br>7.Juli 1993<br>* Seite 2, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 44 *<br>* Seite 22, Zeile 13 - Seite 22, Zeile 51 *<br>* Beispiel 1 * | 1-6                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | G03C7/388<br>G03C7/392                  |
| A,D                                                                                                                                                                                                                                          | EP-A-0 486 929 (EASTMAN KODAK COMPANY)<br>27.Mai 1992<br>* Seite 2, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 35 *                                                                  | 1-6                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                            | EP-A-0 480 292 (FUJI PHOTO FILM CO.)<br>15.April 1992<br>* Seite 30, Verbindungen S-54 - S-57 *<br>* Seite 4, Zeile 10 - Seite 5, Zeile 47 *                       | 1-6                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                         |
|                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)    |
|                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | G03C                                    |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                         |
| Recherchenort<br>MÜNCHEN                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                    | Abschlußdatum der Recherche<br>13.September 1995                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                         |
|                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                    | Prüfer<br>Markowski, V                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                         |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                         |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                                                                                                    | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                         |

EPO FORM 1503 03.82 (POMCO)