

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

# PATENTSCHRIFT



**Wirtschaftspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

**213 528**

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) G 03 C 1/34

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C/ 2461 463

(22) 17.12.82

(44) 12.09.84

(71) VEB FILMFABRIK WOLFEN; DD;  
(72) FISCHER, GUNTHER, DR. DIPL.-CHEM.; BACH, GUENTHER, DR. DIPL.-CHEM.; BOEHM, HANNELORE;  
WILSCHEK, SIGRID, DD;  
TAMM, JOHANN, DIPL.-CHEM.; HANISCH, GERHARD, DR. DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR STABILISIERUNG UND SCHLEIERVERHÜTUNG BEI FARBFOTOGRAFISCHEN  
HALOGENSILBERMATERIALIEN

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung hochwertiger Color-Fotomaterialien auf Basis von Halogensilber-Gelatine-Emulsionen. Das Ziel der Erfindung ist es, bei der Verarbeitung derartiger Materialien, insbesondere bei erhöhten Verarbeitungstemperaturen, den Schleier zu verringern. Die zu lösende Aufgabe besteht darin, die gewünschte Schleiersenkung durch geeignete Zusätze zu erreichen, ohne daß gleichzeitig die Empfindlichkeit verringert wird. Das Wesen der Erfindung wird dadurch beschrieben, daß den Emulsionen und/oder Hilfsschichten Mono- bis Tetraalkylhydrochinone sowie aromatisch kondensierte Thiazoliumsalze zugefügt werden.

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

# PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

**213 528**

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) G 03 C 1/34

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C/ 2461 463

(22) 17.12.82

(44) 12.09.84

(71) VEB FILMFABRIK WOLFEN; DD;  
(72) FISCHER, GUNTHER, DR. DIPL.-CHEM.; BACH, GUENTHER, DR. DIPL.-CHEM.; BOEHM, HANNELORE;  
WILSCHEK, SIGRID; DD;  
TAMM, JOHANN, DIPL.-CHEM.; HANISCH, GERHARD, DR. DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR STABILISIERUNG UND SCHLEIERVERHUETUNG BEI FARBFOTOGRAFISCHEN  
HALOGENSILBERMATERIALIEN

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung hochwertiger Color-Fotomaterialien auf Basis von Halogensilber-Gelatine-Emulsionen. Das Ziel der Erfindung ist es, bei der Verarbeitung derartiger Materialien, insbesondere bei erhöhten Verarbeitungstemperaturen, den Schleier zu verringern. Die zu lösende Aufgabe besteht darin, die gewünschte Schleiersenkung durch geeignete Zusätze zu erreichen, ohne daß gleichzeitig die Empfindlichkeit verringert wird. Das Wesen der Erfindung wird dadurch beschrieben, daß den Emulsionen und/oder Hilfsschichten Mono- bis Tetraalkylhydrochinone sowie aromatisch kondensierte Thiazoliumsalze zugefügt werden.

Zur PS Nr. 213 528

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Patent aufrechterhalten nach § 12 Abs. 3 ErstrG)

VEB Filmfabrik Wolfen

Wolfen, den 23.11.1982

PN 988 Pr/Mi

Dr. Fischer  
Dr. Bach  
Dr. Hanisch  
DC. Tamm  
DI. Böhm  
CI. Wilschek

Int.Cl.<sup>3</sup>: G 03 C, 1/34

## Verfahren zur Stabilisierung und Schleierverhütung bei farbfotografischen Halogensilbermaterialien

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung und Schleierverhütung bei fotografischen Materialien auf der Basis von Halogensilberemulsionen, die bei ihrer Herstellung stabilisierende und schleierverhütende Zusätze erhalten.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Entwicklung belichteter Halogensilbermaterialien tritt bekanntlich neben dem erwünschten Silber-bzw. Farbstoffbild ein zusätzlicher sogenannter "Schleier" auf, der durch Einflüsse bei der Herstellung der Emulsion, der Lagerung und der Verarbeitung bedingt ist.

Zur Verhütung oder Verminderung dieses Schleiers setzt man Emulsionsstabilisatoren oder Antischleiermittel ein, wobei häufig ein Empfindlichkeitsverlust nicht zu umgehen ist. Ein guter Stabilisator ist das 5-Methyl-7-hydroxy-1.3.4-triazaindolizin (im folgenden "Triazaïndolizin" genannt), das i.a. die Empfindlichkeit nicht verringert.

Ein farbfotografisches Halogensilbermaterial besteht im Gegensatz zu Schwarzweißmaterialien aus einer größeren Anzahl sehr dünner Schichten, die zur Erzielung hoher Farbdichten hohe Konzentrationen an Kupplern und Silberhalogenid enthalten. Solche Emulsionen bilden bei der Verarbeitung leicht Schleier, insbesondere wenn die Entwicklung bei erhöhter Temperatur, d.h. oberhalb 30 °C, durchgeführt wird. Unter diesen Bedingungen sind Triaza-indolizin und die meisten bekannten Antischleiermittel nicht ausreichend wirksam.

Es ist bekannt, daß der Farbschleier durch Zusatz bestimmter Hydrochinonderivate verringert werden kann (z.B. Dt-OS 2 149 789), die mit diffundierendem Entwickler-Oxidationsprodukt reagieren, aber auch ihre Wirkung ist nicht ausreichend. Man hat sie deshalb mit Antischleiermittel aus der bekannten Gruppe der heterocyclischen Mercaptoverbindungen kombiniert (z.B. Dt-OS 2 034 064, GB-PS 1 522 673), wobei jedoch bei guter Schleiersenkung der für diese Substanzen typische desensibilisierende Effekt auftritt.

Als eine weitere Gruppe von Antischleiermitteln wurden Quartärsalze, z.B. des Benzthiazols, beschrieben (z.B. Dt-OS 1 472 774); im vorliegenden Fall sind sie jedoch nicht in der Lage, den Schleier genügend niedrig zu halten.

#### Ziel der Erfindung

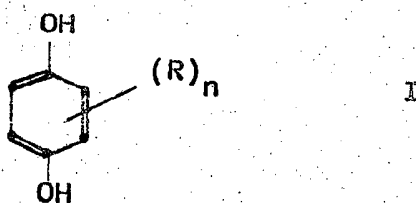
Das Ziel der Erfindung ist die Schleierverminderung sowohl bei frischem als auch bei gelagertem farbfotografischem Halogensilbermaterial, insbesondere bei Anwendung erhöhter Verarbeitungstemperaturen, ohne daß die Empfindlichkeit gesenkt wird.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, als Zusatz zu Color-emulsionen geeignete Verbindungen zu finden, die, insbesondere bei Anwendung erhöhter Verarbeitungstemperaturen, Stabilisierung und Schleierverhütung ohne Desensibilisierung ermöglichen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zur Stabilisierung und Schleierverhütung bei fotografischen Halogensilbermaterialien Kombinationen benutzt werden, bestehend aus

Verbindungen der allgemeinen Formel I,

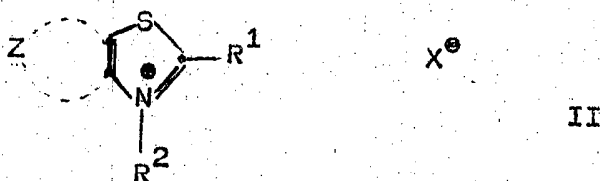


in der

n: 1 bis 4,

R: gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit einer Gesamtkohlenstoffzahl für alle R von 5 bis 40

bedeuten, sowie aus Verbindungen der allgemeinen Formel II,



in der

Z: Atomgruppierung zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten aromatischen Systems,

R<sup>1</sup>: Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, H

R<sup>2</sup>: Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, auch substituiert durch Halogen, OH sowie Carboxy- oder Sulfogruppen, wobei die Verbindung in den letzteren beiden Fällen auch als Betain vorliegen kann,

X<sup>-</sup>: beliebiges anorganisches oder organisches Säureanion (entfällt bei Betainen)

bedeuten.

Ein besonderer Vorteil der Erfindung ist, daß die beanspruchte Kombination neben der beträchtlichen Schleiersenkung - im Gegensatz zu vielen anderen Stabilisatoren und Klarhaltern - keine Desensibilisierung bewirkt. Die Verbindungen können einer beliebigen Emulsion oder aber einer Hilfsschicht zugefügt werden. Der Zusatz kann zu einem beliebigen Zeitpunkt zwischen dem Ende der Nachreife und dem Vergießen der Emulsion erfolgen.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die Substanzen gemeinsam mit anderen Stabilisatoren, z.B. Triazaindolizin, verwendet werden können. Sie können in beliebige Emulsionen (z.B. Ag Br I-, Ag Cl Br - Emulsionen) eingeführt werden, die neben Farbkupplern chemische und spektrale Sensibilisatoren, Härtungsmittel, Netzmittel und andere fotochemische Zusätze enthalten. Die Farbkuppler können vorzugsweise hydrophobe Fettrestkuppler oder hydrophobe Ölkuppler sein (vgl. H. Böttcher u. G. West, Mitt.-Bl. Chem. Ges. DDR 26, 151 (1979); K. Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, New York/London 1971, Bd. 4, S. 356 ff.).

Die Einbringung der Quartärsalze II in die Emulsion erfolgt durch Zusatz der wäßrigen oder alkoholischen Lösung, während die Hydrochinone I entweder allein oder gemeinsam mit dem Farbkuppler in Gelatinelösung dispergiert und in dieser Form der Emulsion zugefügt werden. Analog erfolgt die Einbringung in Hilfsschichten. Die Menge der in der Emulsion eingesetzten Hydrochinone I liegt zwischen 2 und 200, vorzugsweise 5 und 100 m mol, die der Quartärsalze II zwischen 0,05 und 5, vorzugsweise 0,1 und 2 m mol pro mol Silberhalogenid.

Die besonders vorteilhafte Wirkung der Kombination ist überraschend und nicht vorherzusehen, da die Einzelbestandteile I und II den Schleier nicht ausreichend senken, und deutet auf unterschiedliche Wirkungsmechanismen beider Substanzklassen. Die erfindungsgemäß beanspruchten Verbindungen können nach bekannten Methoden dargestellt werden:

Die Alkylhydrochinone I (vgl. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 6/1c (1976)) bilden sich

a) durch Alkylieren von Hydrochinon mit Olefinen oder

Alkoholen unter saurer Katalyse,

b) durch Acylieren von Hydrochinon und Reduktion der Acyl-  
zu Alkylgruppen,

c) durch Reduktion der entsprechenden Alkylchinone.

Die Thiazoliumsalze II werden durch Umsetzung der entsprechen-  
den Thiazole mit Alkylierungsmitteln wie Alkylhalogeniden und  
-sulfaten oder Alkansulfonaten und -sulfonaten dargestellt  
(vgl. R.C. Elderfield, Heterocyclic Chemistry, Bd. 5 (1957);  
US-PS 2 503 776).

Nach den genannten Methoden werden z.B. folgende Substanzen  
dargestellt:

|                                                         |                  |
|---------------------------------------------------------|------------------|
| Verb. III: n - Dodecylhydrochinon                       | (F.104°C)        |
| Verb. IV: 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon                 | (F.215°C)        |
| Verb. V: 2,5-Bis-(1,1-dimethylpropyl)-hydrochinon       | (F.179°C)        |
| Verb. VI: 2,5-Bis-(1,1-dimethylbutyl)-hydrochinon       | (F.111°C)        |
| Verb. VII: 2,5-Bis-(1-ethyl-1-methylpropyl)-hydrochinon | (F.147°C)        |
| Verb. VIII: 2,5-Bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-hydro-   | chinon (F.125°C) |
| Verb. IX: 3-Methylbenzthiazoliumiodid                   | (F.207°C)        |
| Verb. X: 3-(Carboxymethyl)-benzthiazoliumbromid         | (F.258°C)        |
| Verb. XI: 2,3-Dimethylbenzthiazoliumperchlorat          | (F.124°C)        |
| Verb. XII: 3-(4-Sulfobutyl)-benzthiazoliumbetain        | (F.267°C)        |

Als Vergleichssubstanzen werden in den Beispielen folgende Ver-  
bindungen genannt:

Verb. XIII: 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol

Verb. XIV: 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonsäure

#### Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird nachstehend an Beispielen näher erläutert,  
wobei die erfindungsgemäß beanspruchten Zusätze III-XII und die  
Vergleichssubstanzen XIII und XIV die oben angegebene Bedeutung  
haben.

#### Beispiel 1

Eine ammoniakalische Gelatine-Silberbromidioidid-Emulsion für  
Color-Positiv, die mit Goldverbindungen chemisch sensibilisiert

wurde, wird in 5 Teile geteilt und erhält als Zusätze pro mol Silberhalogenid nacheinander 27 mmol Triaza-indolizin, die in Tabelle 1 angegebenen Mengen der Verbindung IX, 135 g des Gelbkupplers p-Stearoylaminobenzoyl-acetat-o-chloranilid als ca. 7 %ige Dispersion in Gelatinelösung, in die die in Tabelle 1 angegebenen Mengen der Verbindung IV eindispersiert wurden, und die anderen üblichen Zusätze.

Nach dem Vergießen auf eine Unterlage wird das erhaltene Fotomaterial in Streifen geschnitten, die hinter Orange- und Graufilter sowie Verlaufskeil belichtet und in nachstehendem Hochtemperaturentwickler 3 Min. bei 36,8 °C entwickelt werden:

|                                           |        |
|-------------------------------------------|--------|
| Ethylendiamin-tetraessigsäure-di-Na-Salz  | 1 g    |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>           | 4,35 g |
| 2-Amino-5-diethylaminotoluol-hydrochlorid | 2,95 g |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>           | 17,1 g |
| K Br                                      | 2 g    |
| mit H <sub>2</sub> O auf 1 l aufgefüllt.  |        |

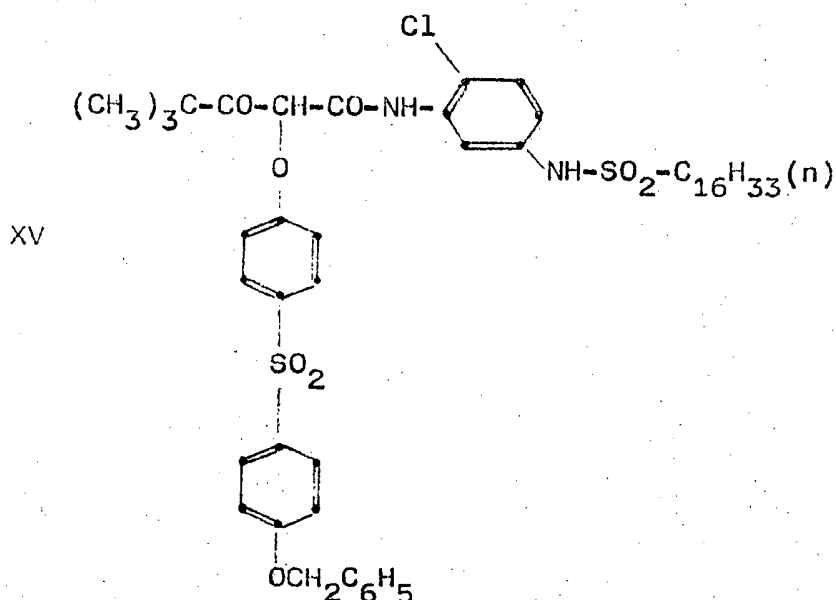
Nach der weiteren Verarbeitung (Stoppbad, Bleichbad, Fixierbad, Wässerung) werden die Stufen ausgemessen. Die Ergebnisse (Logarithmus der relativen Empfindlichkeit bei Dichte 1,0 über dem Schleier) wobei größere Zahlen niedrigerer Empfindlichkeit und Differenzen von 0,3 einer Blende entsprechen; Minimaldichte D<sub>min</sub>) sind in Tabelle 1 angegeben.

Man erkennt, daß jede der beiden Substanzen IV und IX für sich allein bei angemessener Dosierung den Schleier deutlich senkt, daß aber mit der Kombination beider Substanzen ein außerordentlich niedriger Schleierwert erreicht wird. Die Empfindlichkeit und auch die Gradation werden nicht nachteilig beeinflusst.

#### Beispiel 2

Eine Emulsion wie in Beispiel 1 wird in 16 Teile geteilt und erhält als Zusätze pro mol Silberhalogenid nacheinander 27 mmol Triaza-indolizin, die in Tabelle 2 angegebenen Mengen der Verbindung IX sowie III bis VIII (letztere als ca. 2 %iges Dispergat in 5 %iger Gelatinelösung oder als Zusatz zum Kupplerdispergat),

107 g des Gelbkupplers XV



als ca. 7 %ige Dispersion in Gelatinelösung und die anderen üblichen Zusätze.

Nach dem Vergießen auf eine Unterlage wird das Material in Streifen geschnitten, die hinter Orange- und Graufilter sowie Verlaufskeil belichtet und im Entwickler des Beispiels 1 2,3 bzw. 4 Min. bei 35 °C entwickelt werden. Die nach weiterer Verarbeitung und Ausmessen erhaltenen Ergebnisse sind analog zu Beispiel 1 in Tabelle 2 angegeben.

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß jede der Verbindungen III bis VIII den Schleier beträchtlich senkt, wobei sich der Effekt mit steigender Dosierung bis zu einem Gehalt von 36 m mol pro mol Silberhalogenid verstärkt (Probe 5 - 8). Die Kombination mit Verbindung IX, die selbst ein gutes Antischleiermittel ist (Probe 2), senkt den Schleier weiter auf Werte von 0,07 - 0,10 (2 Min.). Die Empfindlichkeit wird nicht wesentlich beeinflußt.

### Beispiel 3

Man verfährt wie in Beispiel 2, mit dem Unterschied, daß die Emulsion in 10 Teile geteilt wird und als schleiersenkende Substanzen die in Tabelle 3 genannten Mengen der Verbindungen VIII

sowie IX bis XIV zugesetzt werden. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 3.

Es läßt sich daraus ableiten, daß in Kombination mit dem Dialkylhydrochinon VIII jedes der Quartärsalze IX bis XII den Schleier hinreichend senkt; die Empfindlichkeit wird nicht verringert, wenn die Quartärsalze in Konzentrationen bis etwa 0,45 m mol pro mol Silberhalogenid eingesetzt werden. Die bereits bekannten Kombinationen von VIII mit den Mercaptoverbindungen XIII und XIV (Probe 9 und 10) wirken desensibilisierend, wobei XIV außerdem nicht genügend schleiersenkend wirkt.

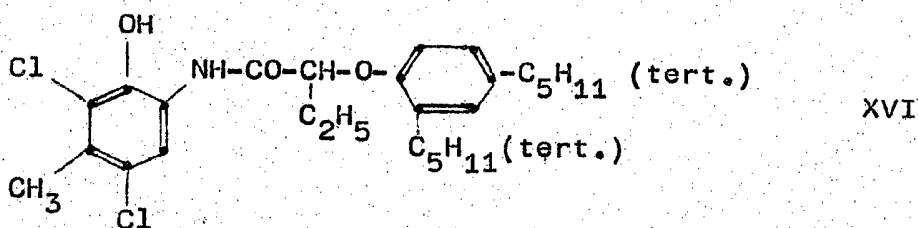
#### Beispiel 4

Man verfährt wie in Beispiel 2, mit dem Unterschied, daß die Emulsion in 9 Teile geteilt wird und als schleiersenkende Substanzen die in Tabelle 4 angegebenen Mengen der Verbindungen IX und VIII zugesetzt werden, wobei letztere entweder als ca. 2 %iges Dispergat in 5 %iger Gelatinelösung (Dispergat A) oder als Zusatz zum Kupplerdispergat (Dispergat B) eingebracht werden.

Die in Tabelle 4 wiedergegebenen sensitometrischen Daten zeigen, daß diese von der Art der Einbringung des Alkylhydrochinone VIII unabhängig sind.

#### Beispiel 5

Eine Gelatine-Silberchloridbromid-Emulsion für Color-Positiv, die mit Goldverbindungen chemisch sensibilisiert wurde, wird in 2 Proben geteilt. Probe 1 erhält als Zusätze pro mol Silberhalogenid nacheinander 900 mg Triaza-indolizin, 60 mg des Rotensibilisators Rr 1953 (vgl. K.Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, New York 1952, Bd. 2, S. 1180), 230 g des Blaugrünkupplers XVI



als ca. 7,5 %ige Dispersion in Gelatinelösung und die anderen üblichen Zusätze.

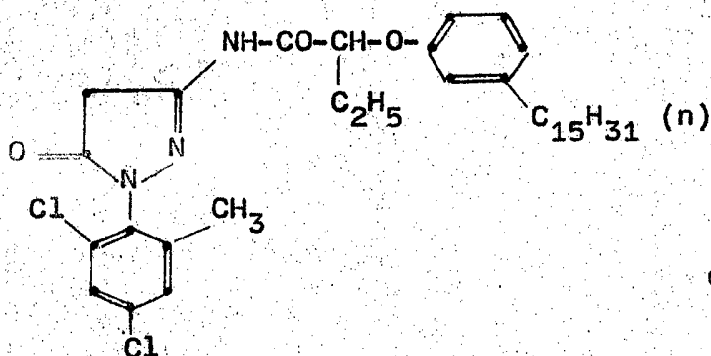
Probe 2 erhält außer den eben genannten Zusätzen nach dem spektralen Sensibilisator noch 0,72 m mol der Substanz IX sowie (als ca. 3 %ige Dispersion in Gelatine) 27 m mol der Substanz VIII pro mol Silberhalogenid.

Nach dem Vergießen werden Streifen entweder frisch oder nach Heizschranklagerung (7 Tage bei 50 °C) hinter Orange- und Graufilter sowie Verlaufskeil belichtet und wie in Beispiel 2 verarbeitet und ausgewertet (Tabelle 5).

Im Vergleich zu Probe 1 (ohne Antischleiermittel weist Probe 2 niedrige Schleierwerte, eine günstige Schleierkinetik bei Verlängerung der Entwicklungszeit und eine gute Heizschrankstabilität auf. Bemerkenswert ist ferner die Erhöhung der Gradation g durch die zugesetzten Antischleiermittel.

#### Beispiel 6

Eine Gelatine-Silberbromid-Emulsion für Color-Positiv, die mit Goldverbindungen chemisch sensibilisiert wurde, wird in 2 Proben geteilt. Beide erhalten als Zusätze pro mol Silberhalogenid nacheinander 900 mg Triaza-indolizin, 180 mg des Grünsensibilisators 9-Ethyl-3,3'-bis-(4-sulfobutyl)-5,5'-diphenyl-oxatri-methincyanin-mono-Na-Salz (vgl. Dt-PS 929 080), 140 g des Purpurkupplers XVII als ca. 5 %ige Dispersion in Gelatinelösung und die



anderen üblichen Zusätze.

Außer den eben genannten Zusätzen werden - jeweils nach dem spektralen Sensibilisator - zu Probe 1 noch 0,3 m mol des bekannten Antischleiermittels XIII, zu Probe 2 noch 0,5 m mol der Substanz IX sowie (als 3 %ige Dispersion in Gelatine) 12 m mol der Substanz VIII pro mol Silberhalogenid gefügt. Verarbeitung und Auswertung (Tabelle 6) erfolgen wie in Beispiel 5.

Wiederum erkennt man die beträchtliche Schleiersenkung durch die in Probe 2 enthaltenen Antischleiermittel, während die in Probe 1 benutzte, bereits bekannte Substanz nicht ausreichend wirksam ist.

#### Beispiel 7

Ein farbenfotografisches Mehrschichtmaterial für Color-Positiv mit vertauschter Schichtfolge enthält folgende Schichten:

- a) als Unterguß eine Emulsion wie in Beispiel 2, der als Antischleiermittel 0,45 m mol der Substanz IX und (als ca. 3 %iges Dispergat in Gelatinelösung) 18 m mol der Substanz VIII pro mol Silberhalogenid sowie die übrigen in Beispiel 2 genannten Zusätze zugefügt werden,
- b) eine Gelatine-Zwischenschicht,
- c) als Mittelguß eine Emulsion wie in Beispiel 5, der sämtliche Zusätze von Probe 2 in Beispiel 5 zugefügt werden,
- d) eine Gelatinezwischenschicht,
- e) als Oberguß eine Emulsion wie in Beispiel 6, der sämtliche Zusätze von Probe 2 in Beispiel 6 zugefügt werden,
- f) einen Gelatine-Überzug.

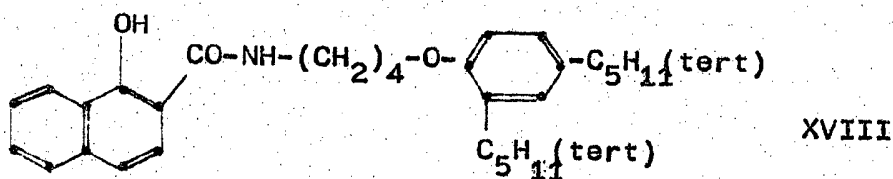
Man verfährt weiter wie in Beispiel 5, mit dem Unterschied, daß die Streifen nach der Verarbeitung hinter Filtern der jeweiligen Komplementärfarbe getrennt für die Spektralbereiche ausgemessen werden, und erhält die in Tabelle 7 angegebenen sensitometrischen Daten, dabei sind mit b, g und r die Daten der blau-, grün- bzw. rotempfindlichen Schicht bezeichnet.

In allen 3 Schichten des beschriebenen Materials bewirkt die benutzte Antischleiermittel-Kombination, daß außerordentlich

niedrige Schleierwerte, eine sehr günstige Schleierkinetik bei verlängerter Entwicklungszeit und ein gutes Heizschrankverhalten erreicht werden.

#### Beispiel 8

Eine ammoniakalische Gelatine-Silberbromidioidid-Emulsion für Color-Negativ, die mit Goldverbindungen chemisch sensibilisiert wurde, wird in 2 Teile geteilt. Die als Typ benutzte Probe 1 erhält als Zusätze pro mol Silberhalogenid nacheinander 340 mg Triaza-indolizin, 250 mg des Rotsensibilisators 5.5'-Dimethyl-9-ethyl-3-(2-hydroxyethyl)-3'-(3-sulfopropyl)-thiacarbocyaninbetain (vgl. DD-PS 11 108, Beispiel 6), 36 g des Blaugrünkupplers XVIII als ca. 7 %ige Dispersion



in Gelatinelösung und die anderen üblichen Zusätze.

Probe 2 erhält außer den eben genannten Zusätzen nach dem spektralen Sensibilisator noch 0,35 m mol der Substanz IX und 40 m mol der Substanz VIII (letzten als ca. 3 %ige Dispersion in Gelatinelösung) pro mol Silberhalogenid.

Nach dem Vergießen wird das Fotomaterial in Streifen geschnitten, die hinter Gelbfilter sowie Stufenkeil (Faktor 2) belichtet und in nachstehendem Hochtemperaturentwickler 3,25 Min. bei 37,8 °C entwickelt werden:

|                                              |       |
|----------------------------------------------|-------|
| Ethylendiamin-tetraessigsäure-di-Na-Salz     | 2 g   |
| Hydroxylaminsulfat                           | 2 g   |
| 2-Amino-5-(ethyl-β-hydroxyethylamino)-toluol | 4,8 g |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>               | 30 g  |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>              | 3,8 g |
| K Br                                         | 1,8 g |
| KH CO <sub>3</sub>                           | 3,5 g |
| mit H <sub>2</sub> O auf 1 l aufgefüllt.     |       |

Nach der weiteren Verarbeitung (Stoppbad, Bleichbad, Fixierbad, Wässerung) werden die Streifen ausgemessen. Die Ergebnisse (relative Empfindlichkeit bei Dichte 0,1 über dem Schleier in Blenden, wobei größere Zahlen niedrigerer Empfindlichkeit entsprechen ; Minimaldichte  $D_{\min}$  und Gradation g) sind in Tabelle 8 angegeben.

Der Antischleiermittelzusatz bewirkt eine beträchtliche Schleiersenkung, ohne daß die Empfindlichkeit beeinträchtigt wird.

Tabelle 1

| Probe | Zusatz (m mol/mol Ag Hal) |          | $\lg E_{1,0}$ | $D_{\min}$ |
|-------|---------------------------|----------|---------------|------------|
|       | Verb. IV                  | Verb. IX |               |            |
| 1     | -                         | -        | nicht meßbar  | 0,83       |
| 2     | 18                        | -        | nicht meßbar  | 0,48       |
| 3     | 36                        | -        | 1,1           | 0,30       |
| 4     | -                         | 0,45     | 1,2           | 0,14       |
| 5     | 36                        | 0,45     | 1,2           | 0,07       |

Tabelle 2

| Probe | Zusatz (m mol/ mol Ag Hal) |          | 2'                  |                  | 3'                  |                  | 4'                  |                  |
|-------|----------------------------|----------|---------------------|------------------|---------------------|------------------|---------------------|------------------|
|       | Verb.III - VIII            | Verb. IX | lg E <sub>1,0</sub> | D <sub>min</sub> | lg E <sub>1,0</sub> | D <sub>min</sub> | lg E <sub>1,0</sub> | D <sub>min</sub> |
| 1     | -                          | -        | 1,7                 | 0,41             | nicht<br>meßbar     | 1,24             | nicht<br>meßbar     | 2,10             |
| 2     | -                          | 0,45     | 1,7                 | 0,12             | 1,5                 | 0,36             | nicht<br>meßbar     | 0,67             |
| 3     | III(24)                    | -        | 1,65                | 0,12             | 1,5                 | 0,35             | nicht<br>meßbar     | 0,73             |
| 4     | III(24)                    | 0,45     | 1,7                 | 0,08             | 1,55                | 0,13             | 1,3                 | 0,23             |
| 5     | IV(9)                      | -        | 1,6                 | 0,24             | 1,5                 | 0,50             | nicht<br>meßbar     | 1,45             |
| 6     | IV(18)                     | -        | 1,65                | 0,13             | 1,5                 | 0,48             | nicht<br>meßbar     | 1,11             |
| 7     | IV(27)                     | -        | 1,65                | 0,13             | 1,5                 | 0,38             | nicht<br>meßbar     | 0,84             |
| 8     | IV(36)                     | -        | 1,65                | 0,12             | 1,55                | 0,34             | nicht<br>meßbar     | 0,56             |
| 9     | IV(18)                     | 0,45     | 1,7                 | 0,08             | 1,5                 | 0,18             | 1,3                 | 0,24             |
| 10    | IV(36)                     | 0,45     | 1,75                | 0,07             | 1,4                 | 0,10             | 1,3                 | 0,16             |
| 11    | V(36)                      | -        | 1,6                 | 0,10             | 1,4                 | 0,33             | 1,25                | 0,61             |
| 12    | V(36)                      | 0,45     | 1,7                 | 0,08             | 1,5                 | 0,18             | 1,25                | 0,27             |
| 13    | VII(36)                    | -        | 1,65                | 0,13             | 1,55                | 0,32             | nicht<br>meßbar     | 0,71             |
| 14    | VII(36)                    | 0,45     | 1,7                 | 0,10             | 1,5                 | 0,20             | 1,35                | 0,30             |
| 15    | VIII(27)                   | -        | 1,7                 | 0,14             | 1,5                 | 0,42             | 1,3                 | 0,61             |
| 16    | VIII(27)                   | 0,45     | 1,75                | 0,07             | 1,55                | 0,12             | 1,35                | 0,19             |

Tabelle 3

| Probe | Zusatz (m mol/mol Ag Hal.) |                | 2'                  |                  | 3'                  |                  | 4'                  |                  |
|-------|----------------------------|----------------|---------------------|------------------|---------------------|------------------|---------------------|------------------|
|       | Verb. VIII                 | Verb. IX - XIV | lg E <sub>1,0</sub> | D <sub>min</sub> | lg E <sub>1,0</sub> | D <sub>min</sub> | lg E <sub>1,0</sub> | D <sub>min</sub> |
| 1     | -                          | -              | 1,7                 | 0,49             | nicht<br>meßbar     | 1,07             | nicht<br>meßbar     | 1,92             |
| 2     | -                          | IX (0,45)      | 1,7                 | 0,15             | 1,5                 | 0,34             | nicht<br>meßbar     | 0,62             |
| 3     | -                          | IX (0,9)       | 1,75                | 0,12             | 1,6                 | 0,25             | 1,4                 | 0,44             |
| 4     | 24                         | IX (0,45)      | 1,7                 | 0,08             | 1,5                 | 0,16             | 1,35                | 0,26             |
| 5     | 24                         | IX (0,75)      | 1,75                | 0,08             | 1,55                | 0,10             | 1,4                 | 0,19             |
| 6     | 24                         | X (0,45)       | 1,7                 | 0,12             | 1,5                 | 0,22             | 1,3                 | 0,40             |
| 7     | 24                         | XI (0,45)      | 1,75                | 0,11             | 1,55                | 0,20             | 1,35                | 0,28             |
| 8     | 24                         | XII (0,45)     | 1,7                 | 0,10             | 1,55                | 0,19             | 1,3                 | 0,29             |
| 9     | 24                         | XIII (0,45)    | 2,0                 | 0,10             | 1,8                 | 0,15             | 1,55                | 0,28             |
| 10    | 24                         | XIV (0,45)     | 1,8                 | 0,20             | 1,7                 | 0,29             | 1,55                | 0,60             |

Tabelle 4

| Probe | Zusatz (m mol/mol Ag Hal.) |          | 2'                  |                  | 3'               | 4'               |
|-------|----------------------------|----------|---------------------|------------------|------------------|------------------|
|       | Verb. VIII<br>(Disp.)      | Verb. IX | lg E <sub>1,0</sub> | D <sub>min</sub> | D <sub>min</sub> | D <sub>min</sub> |
| 1     | -                          | -        | 1,6                 | 0,37             | 1,13             | 2,25             |
| 2     | 18 (A)                     | -        | 1,55                | 0,15             | 0,40             | 0,95             |
| 3     | 36 (A)                     | -        | 1,6                 | 0,13             | 0,32             | 0,90             |
| 4     | 18 (B)                     | -        | 1,55                | 0,13             | 0,41             | 0,95             |
| 5     | 36 (B)                     | -        | 1,6                 | 0,11             | 0,29             | 0,79             |
| 6     | 18 (A)                     | 0,45     | 1,55                | 0,10             | 0,28             | 0,66             |
| 7     | 36 (A)                     | 0,45     | 1,5                 | 0,09             | 0,21             | 0,62             |
| 8     | 18 (B)                     | 0,45     | 1,55                | 0,09             | 0,26             | 0,60             |
| 9     | 36 (B)                     | 0,45     | 1,6                 | 0,09             | 0,21             | 0,55             |

Tabelle 5

| Probe | 2'                 |                  | 3'  |                    | 4'               |     | 3' frisch          |                  | 3' Heizschr.       |                  |
|-------|--------------------|------------------|-----|--------------------|------------------|-----|--------------------|------------------|--------------------|------------------|
|       | lgE <sub>1,0</sub> | D <sub>min</sub> | g   | lgE <sub>1,0</sub> | D <sub>min</sub> | g   | lgE <sub>1,0</sub> | D <sub>min</sub> | lgE <sub>1,0</sub> | D <sub>min</sub> |
| 1     | 1,7                | 0,17             | 3,3 | 1,65               | 0,30             | 3,7 | 1,6                | 0,54             | 3,6                | 1,7              |
| 2     | 1,7                | 0,06             | 4,0 | 1,6                | 0,07             | 4,1 | 1,45               | 0,12             | 4,4                | 1,55             |

Tabelle 6

| Probe | 2'                 |                  | 3'  |                    | 4'               |     | 3' frisch          |                  | 3' Heizschr.       |                  |
|-------|--------------------|------------------|-----|--------------------|------------------|-----|--------------------|------------------|--------------------|------------------|
|       | lgE <sub>1,0</sub> | D <sub>min</sub> | g   | lgE <sub>1,0</sub> | D <sub>min</sub> | g   | lgE <sub>1,0</sub> | D <sub>min</sub> | lgE <sub>1,0</sub> | D <sub>min</sub> |
| 1     | 1,7                | 0,14             | 2,5 | 1,7                | 0,28             | 2,6 | 1,6                | 0,41             | 2,8                | 1,65             |
| 2     | 1,7                | 0,06             | 2,7 | 1,65               | 0,08             | 2,8 | 1,65               | 0,10             | 2,9                | 1,65             |

Tabelle 7

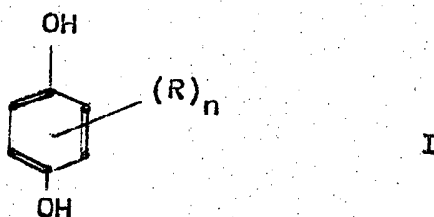
| Schicht | 2'                 |                  | 3'  |                    | 4'               |      | 3' frisch          |                  | 3' Heizschr.       |                  |
|---------|--------------------|------------------|-----|--------------------|------------------|------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|
|         | lgE <sub>1,0</sub> | D <sub>min</sub> | g   | lgE <sub>1,0</sub> | D <sub>min</sub> | g    | lgE <sub>1,0</sub> | D <sub>min</sub> | lgE <sub>1,0</sub> | D <sub>min</sub> |
| b       | 1,75               | 0,09             | 2,3 | 1,55               | 0,09             | 3,4  | 1,45               | 0,11             | 4,0                | 1,5              |
| g       | 1,7                | 0,06             | 3,2 | 1,6                | 0,07             | 3,7  | 1,5                | 0,12             | 4,0                | 1,55             |
| r       | 1,85               | 0,06             | 4,2 | 1,7                | 0,06             | >4,5 | 1,6                | 0,07             | >4,5               | 1,7              |

Tabelle 8

| Probe | $E_{0,1}$ | $D_{\min}$ | g    |
|-------|-----------|------------|------|
| 1     | 5,6       | 0,48       | 0,60 |
| 2     | 5,5       | 0,18       | 0,70 |

# Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Stabilisierung und Schleierverhütung bei farbfotografischen Halogensilbermaterialien dadurch gekennzeichnet, daß eine Kombination aus Verbindungen der allgemeinen Formel I,

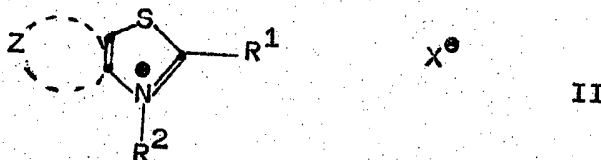


in der

n: 1 bis 4,

R: gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit einer Gesamtkohlenstoffzahl für alle R von 5 bis 40

bedeuten, sowie aus Verbindungen der allgemeinen Formel II,



in der

Z: Atomgruppierung zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten aromatischen Systems,

$R^1$ : Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, H

$R^2$ : Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, auch substituiert durch Halogen, OH sowie Carboxy- oder Sulfogruppen, wobei die Verbindung in den letzteren beiden Fällen auch als Betain vorliegen kann

$X^{\ominus}$ : beliebiges anorganisches oder organisches Säureanion, das bei Betainen entfällt, bedeuten, verwendet wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, d a d u r c h g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß die Verbindungen der Formel I  
in Mengen zwischen 2 und 200 m mol, vorzugsweise 5 und  
100 m mol und die Verbindungen der allgemeinen Formel II  
in Mengen zwischen 0,05 und 5, vorzugsweise 0,1 und  
2 m mol pro mol Silberhalogenid verwendet werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, d a d u r c h g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß die Verbindungen der Formel I und II  
in Emulsions und/oder Hilfsschichten eingebracht werden.
4. Verfahren nach Punkt 1, g e k e n n z e i c h n e t d a -  
d u r c h , daß die Verbindungen der Formel I als Dis-  
pergat in Gelatinelösung eingebracht oder gemeinsam mit  
dem Kuppler dispergiert werden.
5. Verfahren nach Punkt 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h -  
n e t , daß der Emulsion 5-Methyl-7-hydroxy-1.3.4-triazain-  
dolizin zugesetzt wird.