



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 373 339
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 89120323.4

51 Int. Cl.⁵: G03C 1/34

22 Anmeldetag: 03.11.89

30 Priorität: 15.11.88 DE 3838634

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.06.90 Patentblatt 90/25

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

71 Anmelder: Agfa-Gevaert AG

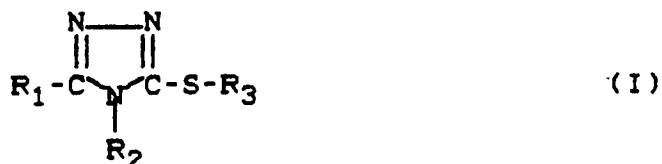
D-5090 Leverkusen 1(DE)

72 Erfinder: Becker, Manfred, Dr.
Max-Beckmann-Strasse 94
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: Öhlschläger, Hans, Dr.
Am Katterbach 34
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

54 Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial.

57 Ein lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, deren Emulsion wenigstens je eine Verbindung aus wenigstens zwei der nachfolgend aufgeführten Verbindungsklassen A, B, C und D in wirksamer Menge enthält,

A) Verbindungen der allgemeinen Formel I



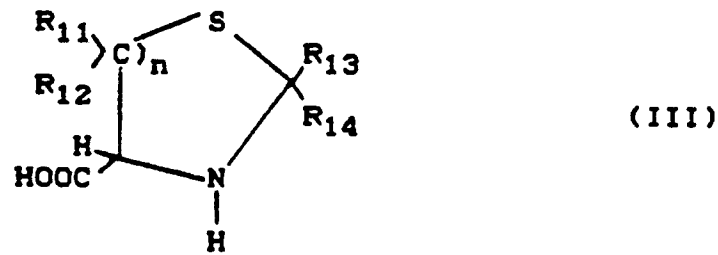
B) Verbindungen der allgemeinen Formel II



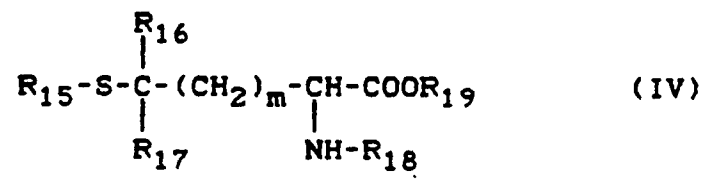
oder Tautomeren davon,

C) Verbindungen der allgemeinen Formel (III)

EP 0 373 339 A1



D) Verbindungen der allgemeinen Formel IV



worin

$R_1 - R_3$, $R_{11} - R_{19}$, Y, Z, m und n die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, zeichnet sich durch wirksame Latentbildstabilisierung bei gleichzeitiger Minimierung von Schleieranstieg und Empfindlichkeitsverlust aus.

Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial mit verbesserter Latentbildstabilisierung.

Bei der Belichtung eines fotografischen Silberhalogenidmaterials entsteht zunächst ein Latentbild, das bei der Entwicklung durch die Entwicklersubstanz zum sichtbaren Silberbild entwickelt wird. Zwischen Belichtung und Entwicklung liegen häufig längere Zeiträume, in denen das Latentbild wieder abgebaut wird.

5 Das Ergebnis sind unbefriedigende Aufnahmen.

Aus diesem Grund werden den fotografischen Materialien sogenannte Latentbildstabilisatoren zugesetzt, die den Abbau des Latentbildes über längere Zeiträume verhindern sollen.

Beispiele für Verbindungen, die als Latentbildstabilisatoren wirken sollen, sind z.B. in GB 1 308 777, DE 2 325 039, 2 335 093, 2 304 322, 3 308 203, JA 50/94918, 571100 424, JP 116 167, GB 1 458 197 und US 10 4 334 014 und 4 378 426 beschrieben.

Die bekannten Verbindungen, die fotografischen Emulsionen zugesetzt deren Latentbild stabilisieren sollen, haben den Nachteil, daß sie je nach der pro Mol Silberhalogenid zugesetzten Menge (und je nach pH und pAg der Emulsionsschicht) bei Lagerung der belichteten Emulsion entweder den Rückgang des latenten Bildes nur ungenügend verlangsamen oder zwar das latente Bild in befriedigendem Maße 15 stabilisieren, aber gleichzeitig bewirken, daß der Schleier der fotografischen Emulsion bei der Lagerung im erhöhten Maße ansteigt.

Es ist bekannt, den Emulsionen zusätzlich zu den oben genannten Latentbildstabilisatoren noch Antischleiermittel zuzusetzen, z.B. 5-Methyl-benzotriazol, 1-Phenyl-5-mercapto-tetrazol, 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol usw. Derartige Antischleiermittel sind in der Lage, den durch die Latentbildstabilisatoren verursachten Schleieranstieg bei der Lagerung zu hemmen, ohne dabei die Latentbildstabilisierung aufzuheben. 20

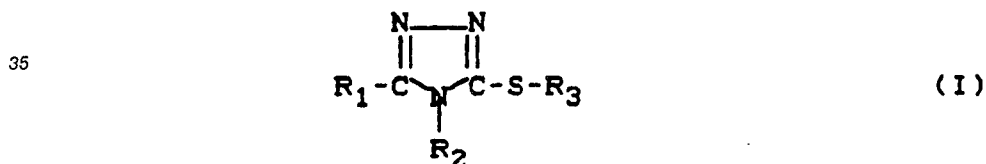
Nachteilig ist bei dieser Methode der Latentbildstabilisierung jedoch, daß die Antischleiermittel in Mengen zugesetzt werden müssen, die die Empfindlichkeit der Emulsion deutlich erniedrigen.

Aufgabe der Erfindung war daher, Maßnahmen zu finden, das Latentbild wirksam zu stabilisieren und gleichzeitig Schleieranstieg und Empfindlichkeitsverlust zu minimieren.

25 Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man den Silberhalogenidemulsionen des fotografischen Materials wenigstens je eine Verbindung aus wenigstens 2 verschiedenen, nachfolgend angegebenen Stoffklassen zusetzt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, deren Emulsion wenigstens je 30 eine Verbindung aus wenigstens zwei der nachfolgend aufgeführten Verbindungsklassen A, B, C und D in wirksamer Menge enthält.

A) Verbindungen der allgemeinen Formel I



40

worin

R₁ Wasserstoff; Alkyl mit bis zu 9 C-Atomen, das beispielsweise durch Chlor, Brom, Fluor, Cyan, Hydroxy, Alkoxy wie Methoxy, Alkylthio, Carboxy, Alkoxy-carbonyl, Carbonamido substituiert sein kann; Aryl wie Phenyl; Aralkyl wie Benzyl; Cycloalkyl wie Cyclohexyl; oder einen Heterocyclus wie Furyl, Thienyl, Pyridyl;

45 R₂ Wasserstoff; Alkyl, das substituiert oder unsubstituiert sein kann, Alkenyl wie Allyl; Aryl wie Phenyl; oder -NR₄R₅;

R₃ Wasserstoff oder eine bei der Entwicklung abspaltbare Gruppe wie -COR₈ oder COOR₁₀;

R₄, R₅ R₁ oder -COR₆, -CONHR₇ oder -COOR₈;

50 R₆ Alkyl oder Cycloalkyl mit bis zu 8 C-Atomen, das substituiert oder unsubstituiert sein kann, beispielsweise Methyl, Butyl, Cyclohexyl, Methoxymethyl und Methylmercaptomethyl; Allyl; Benzyl; Aryl wie Phenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Sulfophenyl;

R₇ Wasserstoff oder R₆;

R₈, R₉, R₁₀ Alkyl oder Cycloalkyl, das substituiert oder unsubstituiert sein kann, mit bis zu 8 C-Atomen wie Methyl, Ethyl und Isopropyl; Aryl wie Phenyl bedeuten;

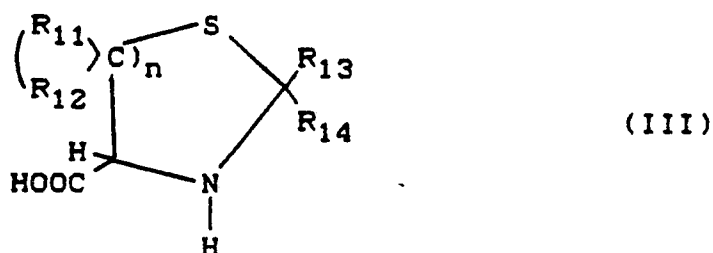
B) Verbindungen der allgemeinen Formel II



oder Tautomeren davon, worin

10 Z die zur Vervollständigung eines Oxazol- oder Oxazinringes erforderlichen Atome und
Y ein ankondensiertes aromatisches Ringsystem mit mindestens einem aromatischen Ring, das mit
wenigstens einer sauren Gruppe substituiert ist, bedeuten;

C) Verbindungen der allgemeinen Formel (III)

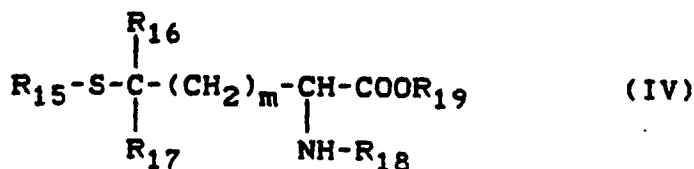


25 worin

R₁₁, R₁₂ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl wie Methyl und Ethyl

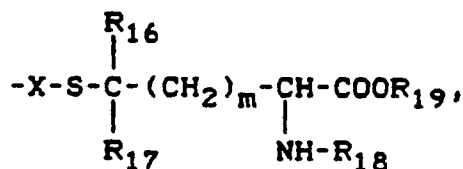
R₁₃, R₁₄ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, wie Methyl und Ethyl; Cycloalkyl wie
Cyclohexyl; Aryl wie Phenyl, einen Heterocyclus wie Furyl oder Thienyl, Carboxyl oder Carbonamido und
n 1 oder 2 bedeuten; und

30 D) Verbindungen der allgemeinen Formel IV



40 worin

R₁₅ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, das substituiert oder unsubstituiert sein kann wie Methyl, Ethyl, Isopropyl,
Methoxymethyl, Chlorethyl, Cyanethyl, Methylthiomethyl und Carboxymethyl; Allyl; Benzyl; eine Gruppe der
Formeln -COR₂₀, -COOR₂₁ oder



50

R₁₆, R₁₇ Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl,

R₁₈ Wasserstoff, -COR₂₂, -CONHR₂₃;

R₁₉ Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl,

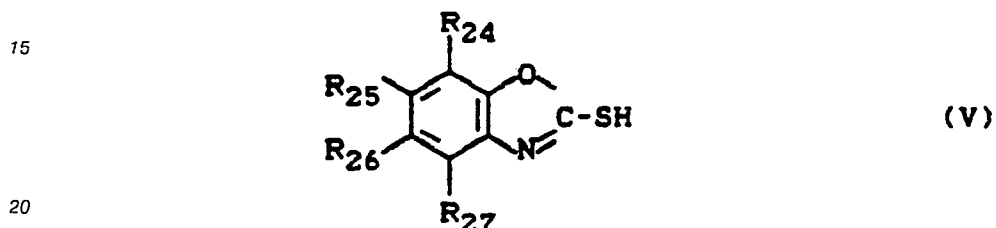
55 R₂₀, R₂₁, R₂₂ Alkyl oder Cycloalkyl mit bis zu 8 C-Atomen, das substituiert sein kann wie Methyl, Ethyl,
Cyclohexyl oder Benzyl; Allyl; Aryl wie Phenyl,

R₂₃ Wasserstoff oder R₂₀

X eine direkte Bindung oder Alkylen mit bis zu 6 C-Atomen und
m 0 oder 1 bedeuten.

Für bevorzugte Verbindungen A, B, C und D gelten die folgenden Substituentenbedeutungen bzw. Formel:

- R₁ Wasserstoff, C₁-C₉-Alkyl, unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Hydroxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy oder Phenoxy substituiert, Phenyl, unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiert, Cyclohexyl, Benzyl, Pyridyl oder Furyl,
 5 R₂ Wasserstoff, gegebenenfalls durch Carboxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder 1-Piperidino substituiertes C₁-C₄-Alkyl, Allyl, Phenyl oder -NR₄R₅,
 R₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkylcarbonyl oder C₁-C₆-Alkoxycarbonyl,
 R₄ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, Hydroxyethyl, C₁-C₄-Alkylaminocarbonyl, Cyclohexylaminocarbonyl,
 10 Sulfophenyl, Sulfophenylcarbonyl, Methylthioacetyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl,
 R₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkylcarbonyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl;
 für B die Formel V



worin

- R₂₄ bis R₂₇ gleich oder verschieden, Wasserstoff oder Alkyl, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, und
 25 wobei zwei der Substituenten R₂₄-R₂₇ zusammen den Rest zur Vervollständigung eines Ringes, insbesondere eines ankondensierten Phenylringes bedeuten können, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Substituenten R₂₄-R₂₇ einen sauren Substituenten enthält oder ein saurer Substituent ist;
 R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl,
 R₁₃ Wasserstoff oder Methyl,
 30 R₁₄ Wasserstoff, Methyl, Furyl, Methylfuryl, Thienyl, Bromthienyl, Cyclohexyl, Phenyl, Carboxy oder Aminocarbonyl,
 n 1 oder 2,
 R₁₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Carboxy-C₁-C₄-alkyl, Allyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Benzyl
 oder



- R₁₆ Wasserstoff,
 R₁₇ Wasserstoff oder Methyl,
 R₁₈ C₁-C₄-Alkylcarbonyl, Aminocarbonyl,
 45 R₁₉ Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl,
 X eine direkte Bindung oder C₂-C₄-Alkylen und
 m 0 oder 1.

Beispiele für Verbindungen der Formel 1 sind:

50

55

Nr.	R ₁	R ₂	R ³
5	A-1 Methyl	Methyl	Wasserstoff
	A-2 Methyl	Phenyl	Wasserstoff
	A-3 Methyl	Allyl	Wasserstoff
10	A-4 Wasserstoff	Allyl	Wasserstoff
	A-5 Ethyl	Allyl	Wasserstoff
	A-6 Benzyl	Phenyl	Wasserstoff
15	A-7 Phenoxyethyl	Phenyl	Wasserstoff
	A-8 2-Pyridyl	Wasserstoff	Wasserstoff
	A-9 4-Pyridyl	Methyl	Wasserstoff
20	A-10 Trifluormethyl	Methyl	Wasserstoff
	A-11 tert.-Butyl	Methyl	Wasserstoff
	A-12 2-Furyl	Wasserstoff	Wasserstoff

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	R ₁	R ₂	R ³
5			
	A-13 Methyl	Ethoxycarbonyl-methyl	Wasserstoff
10	A-14 Phenyl	Ethoxycarbonyl-methyl	Wasserstoff
	A-15 Ethoxycarbonyl-methyl	Wasserstoff	Wasserstoff
15	A-16 Carboxymethyl	Wasserstoff	Wasserstoff
	A-17 Methyl	1-Piperidino-carbonylmethyl	Wasserstoff
	A-18 Methyl	Carboxymethyl	Wasserstoff
20	A-19 2-Furyl	Methyl	Wasserstoff
	A-20 Methyl	Diacetylamino	Acetyl
	A-21 Hydroxymethyl	Methyl	Wasserstoff
25	A-22 Methylcarbonyloxymethyl	Methyl	Wasserstoff
	A-23 Ethoxymethyl	Methyl	Wasserstoff
	A-24 Ethyl	Amino	Wasserstoff
30	A-25 Wasserstoff	Methylureido	Wasserstoff
	A-26 Wasserstoff	Acetylamino	Wasserstoff
	A-27 Methyl	Acetylamino	Wasserstoff
35	A-28 Methyl	2-Hydroxyethyl-amino	Wasserstoff
	A-29 Phenyl	2-Hydroxyethyl-amino	Wasserstoff
40	A-30 Wasserstoff	Cyclohexylureido	Wasserstoff
	A-31 Benzyl	Amino	Wasserstoff
	A-32 4-Chlorphenyl	Amino	Wasserstoff
	A-33 Methyl	4-Sulfoanilino	Wasserstoff
45	A-34 Methyl	Amino	Wasserstoff

50

55

	Nr.	R ₁	R ₂	R ³
5				
	A-35	Wasserstoff	2-Sulfophenyl-carbonylamino	Wasserstoff
10	A-36	Methyl	Methylmercapto-acetylamino	Wasserstoff
	A-37	Hydroxymethyl	Amino	Wasserstoff
	A-38	Methyl	Acetylamino	Acetyl
15	A-39	Cyclohexyl	Amino	Wasserstoff
	A-40	Methyl	N-Acetyl-N-ethoxy-carbonylamino	Ethoxy-carbonyl
	A-41	Methyl	N-Acetyl-N-butoxy-carbonylamino	Butoxy-carbonyl
20				
	A-42	Wasserstoff	Butoxycarbonyl-amino	Butoxy-carbonyl
	A-43	Wasserstoff	Diethoxycarbonyl-amino	Ethoxy-carbonyl
25				

Heterocyclische Systeme der Formel II sind beispielsweise Benzoxazol, Naphth[1,2:d]oxazol, Naphth-[2,3:d]oxazol, Naphth[2,1:d]oxazol, Oxazin, Naphth[1,8:de]oxazin. Die Oxazol- bzw. Oxazinringe enthalten Substituenten mit sauren Gruppen oder ankondensierte aromatische Ringe mit vorzugsweise daran gebundenen sauren Gruppen. Beispiele für saure Gruppen sind -COOH, -SO₃H und Sulfonamidgruppen, die ihrerseits durch Alkyl-, Aralkyl- oder Arylreste substituiert sein können.

Die Verbindungen der Formel II können durch Halogenatome, Alkyl-, Ether- und Estergruppen weiter-substituiert sein.

Beispiele für Verbindungen der Formeln II und V sind:

- B-1 2-Mercapto-8-sulfonaphth[1,2-d]oxazol
- B-2 2-Mercapto-7-sulfonaphth[2,3-d]oxazol
- B-3 2-Mercapto-5-sulfonaphth[2,1-d]oxazol
- B-4 2-Mercapto-6-sulfonaphth[1,2-d]oxazol
- 40 B-5 2-Mercapto-8-sulfonaphth[1,8-de]oxazol
- B-6 2-Mercapto-5,8-disulfonaphth[1,8-de]oxazol
- B-7 2-Mercapto-5,7-disulfonaphth[2,3-d]oxazol
- B-8 2-Mercapto-5-chlor-7-sulfobenzoxazol
- B-9 2-Mercapto-5-sulfobenzoxazol
- 45 B-10 2-Mercapto-5-sulfo-7-chlorbenzoxazol
- B-11 2-Mercapto-5-carboxybenzoxazol
- B-12 2-Mercapto-7-carboxybenzoxazol
- B-13 2-Mercapto-5-aminosulfonylbenzoxazol
- B-14 2-Mercapto-7-aminosulfonylbenzoxazol
- 50 B-15 2-Mercapto-5-methyl-7-sulfobenzoxazol
- B-16 2-Mercapto-5-(sulfophenyl)-oxazol
- B-17 2-Mercapto-4-(sulfophenyl)-oxazol
- B-18 2-Mercapto-4,5-di-(sulfophenyl)-oxazol

Beispiele für Verbindungen der Formel III sind

- 55 C-1 4-Carboxythiazolidin
- C-2 4-Carboxy-5,5-dimethylthiazolidin
- C-3 2,2-Dimethyl-4-carboxythiazolidin
- C-4 2-(2-Furyl)-4-carboxythiazolidin

- C-5 2-(2-Thienyl)-4-carboxythiazolidin
- C-6 2-Cyclohexyl-4-carboxythiazolidin
- C-7 2-(2-Thienyl)-4-carboxy-5,5-dimethylthiazolidin
- C-8 2-(5-Methylfuryl)-4-carboxythiazolidin
- 5 C-9 2-(5-Bromthienyl)-4-carboxythiazolidin
- C-10 2-Phenyl-4-carboxythiazolidin
- C-11 3-Aza-4-carboxythian, Hydrochlorid
- C-12 2-Methyl-2,4-dicarboxythiazolidin
- C-13 2-Methyl-2-aminocarbonyl-4-carboxythiazolidin
- 10 C-14 2-(3-Thienyl)-4-carboxythiazolidin

Beispiele für Verbindungen der Formel IV sind:

- D-1 Cystein
- D-2 2-Amino-4-mercaptobuttersäure
- D-3 S-Methylcystein
- 15 D-4 Cysteinoctylesterhydrochlorid
- D-5 N-Aminocarbonylcystein
- D-6 S-Carboxymethylcystein
- D-7 S-(2-Carboxyethyl)-cystein
- D-8 S-Ethylcystein
- 20 D-9 N-Anilincarbonylcystein
- D-10 S-Allylcystein
- D-11 2-Amino-3-methyl-3-mercaptobuttersäure
- D-12 N-Acetylcystein
- D-13 Cysteinmethylesterhydrochlorid
- 25 D-14 N-Amidinocystein
- D-15 N-Benzoylcystein
- D-16 Methionin
- D-17 N-Acetyl-S-methylcystein
- D-18 N-Acetyl-S-methyl-cysteinmethylester
- 30 D-19 S-Methoxycarbonylcystein
- D-20 5-Benzylcystein
- D-21 Cystin
- D-22 Di-S-cysteino-1,2-ethan
- D-23 Di-S-cysteino-1,3-propan

35 Es ist günstig, die erfindungsgemäßen Verbindungen in Form von Lösungen zuzusetzen. Geeignet als Lösungsmittel sind beispielsweise niedere Alkohole, Tetrahydrofuran, N-Methylpyrrolidon oder Aceton, soweit die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht in Wasser löslich sind. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Klassen A und B werden vorzugsweise in Mengen von 10^{-5} bis 10^{-2} , vorzugsweise insbesondere von $3 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-3} Mol pro Mol Silberhalogenid eingesetzt, die Verbindungen 40 der Klassen C und D vorzugsweise in Mengen von 10^{-6} bis 10^{-3} , vorzugsweise insbesondere in Mengen von $3 \cdot 10^{-6}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ Mol pro Mol Silberhalogenid.

Die Emulsionen können in Kombination mit den erfindungsgemäßen Stabilisatoren weitere Antischleiermittel und Stabilisatoren enthalten. Besonders geeignet sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- oder Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. in dem Artikel von Birr, Z. Wiss. Phot. 47, (1952), S. 2 - 58, beschrieben.

45 Weitere Stabilisatoren und Antischleiermittel, wie sie in der Zeitschrift Research Disclosure Nr. 17643 vom Dezember 1978, Abschnitt VI, veröffentlicht vom Industrial Opportunities Ltd., Homewell Havant, Hampshire, PO9 1 EF in Großbritannien, angegeben sind, können insoweit zugegeben werden, als sie die erfindungsgemäße Wirkung der Verbindungen der Klassen A, B, C und D nicht stören.

50 Das erfindungsgemäße Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial kann ein Schwarz-Weiß- oder ein farbfotografisches Material sein.

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

55 Geeignete Träger zur Herstellung farbfotografischer Materialien sind z.B. Filme und Folien von halbsynthetischen und synthetischen Polymeren, wie Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylenterephthalat und Polycarbonat und mit einer Barytschicht oder α -Olefinpolymer-schicht (z.B. Polyethylen) laminiertes Papier. Diese Träger können mit Farbstoffen und Pigmenten,

beispielsweise Titandioxid, gefärbt sein. Sie können auch zum Zwecke der Abschirmung von Licht schwarz gefärbt sein. Die Oberfläche des Trägers wird im allgemeinen einer Behandlung unterzogen, um die Adhäsion der fotografischen Emulsionsschicht zu verbessern, beispielsweise einer Corona-Entladung mit nachfolgendem Anstrich einer Substratschicht.

- 5 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.

- 10 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
- 15 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 Aufpfropfung von polymerisierbaren Monomeren erhalten worden sind, sind Beispiele hierfür.

- Die Bindemittel sollen über eine ausreichende Menge an funktionellen Gruppen verfügen, so daß durch
- 20 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
- 25 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
- 30 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
- 35 kann sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevorzugt wenigstens 5:1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Die Schichten können aber auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke wesentlich größer als 5:1 ist, z.B. 12:1 bis 30:1.

- Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kornbereich (core/shell), wobei die Halogenidzusammensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, wie z.B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unterschiedlich sind. Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2 µm und 2,0 µm,
- 45 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.

- 50 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
- 55 Press, London (1966) aus löslichen Silbersalzen und löslichen Halogeniden hergestellt werden.

Die Fällung des Silberhalogenids erfolgt bevorzugt in Gegenwart des Bindemittels, z.B. der Gelatine und kann im sauren, neutralen oder alkalischen pH-Bereich durchgeführt werden, wobei vorzugsweise Silberhalogenidkomplexbildner zusätzlich verwendet werden. Zu letzteren gehören z.B. Ammoniak, Thio-

ether, Imidazol, Ammoniumthiocyanat oder überschüssiges Halogenid. Die Zusammenführung der wasserlöslichen Silbersalze und der Halogenide erfolgt wahlweise nacheinander nach dem single-jet- oder gleichzeitig nach dem double-jet-Verfahren oder nach beliebiger Kombination beider Verfahren. Bevorzugt wird die Dosierung mit steigenden Zuflußraten, wobei die "kritische" Zufuhrgeschwindigkeit, bei der gerade noch keine Neukeime entstehen, nicht überschritten werden sollte. Der pAg-Bereich kann während der Fällung in weiten Grenzen variieren, vorzugsweise wird das sogenannte pAg-gesteuerte Verfahren benutzt, bei dem ein bestimmter pAg-Wert konstant gehalten oder ein definiertes pAg-Profil während der Fällung durchfahren wird. Neben der bevorzugten Fällung bei Halogenidüberschuß ist aber auch die sogenannte inverse Fällung bei Silberionenüberschuß möglich. Außer durch Fällung können die Silberhalogenidkristalle auch durch physikalische Reifung (Ostwaldreifung), in Gegenwart von überschüssigem Halogenid und/oder Silberhalogenidkomplexierungsmittel wachsen. Das Wachstum der Emulsionskörner kann sogar überwiegend durch Ostwaldreifung erfolgen, wobei vorzugsweise eine feinkörnige, sogenannte Lippmann-Emulsion, mit einer schwerer löslichen Emulsion gemischt und auf letzterer umgelöst wird

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

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

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

Die Silberhalogenidemulsion wird im allgemeinen einer chemischen Sensibilisierung unter definierten Bedingungen - pH, pAg, Temperatur, Gelatine-, Silberhalogenid- und Sensibilisatorkonzentration - bis zum Erreichen des Empfindlichkeits- und Schleieroptimums unterworfen. Die Verfahrensweise ist z.B. bei H. Frieser "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden" Seite 675-734, Akademische Verlagsgesellschaft (1968) beschrieben.

Dabei kann die chemische Sensibilisierung unter Zusatz von Verbindungen von Schwefel, Selen, Tellur und/oder Verbindungen der Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems (z.B. Gold, Platin, Palladium, Iridium) erfolgen, weiterhin können Thiocyanatverbindungen, oberflächenaktive Verbindungen, wie Thioether, heterocyclische Stickstoffverbindungen (z.B. Imidazole, Azaindene) oder auch spektrale Sensibilisatoren (beschrieben z.B. bei F. Hamer "The Cyanine Dyes and Related Compounds", 1964, bzw. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 18, S. 431 ff. und Research Disclosure Nr. 17643, Abschnitt III) zugegeben werden. Ersatzweise oder zusätzlich kann eine Reduktionssensibilisierung unter Zugabe von Reduktionsmitteln (Zinn-II-Salze, Amine, Hydrazinderivate, Aminoborane, Silane, Formamidsulfonsäure) durch Wasserstoff, durch niedrigen pAg (z.B. kleiner 5) und/oder hohen pH (z.B. über 8) durchgeführt 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. Alkylendioxyverbindungen, Glycerinverbindungen oder Glycidolverbindungen, kationische Tenside, z.B. höhere Alkylamine, quartäre Ammoniumsalze, Pyridinverbindungen und andere heterocyclische Verbindungen, Sulfoniumverbindungen oder Phosphoniumverbindungen, anionische Tenside, enthaltend eine Säuregruppe, z.B. Carbonsäure-, Sulfonsäure-, eine Phosphorsäure-, Schwefelsäureester- oder Phosphorsäureestergruppe, ampholytische Tenside, z.B. Aminosäure- und Aminosulfonsäureverbindungen sowie Schwefel- oder Phosphorsäureester eines Aminoalkohols.

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

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

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

1. als Rotsensibilisatoren

9-Ethylcarbocyanine mit Benzthiazol, Benzselenazol oder Naphthothiazol als basische Endgruppen, die in 5-

und/oder 6-Stellung durch Halogen, Methyl, Methoxy, Carbalkoxy, Aryl substituiert sein können sowie 9-Ethyl-naphthoxathia- bzw. -selencarbocyanine und 9-Ethyl-naphthothiaoxa- bzw. -benzimidazocarbocyanine, vorausgesetzt, daß die Farbstoffe mindestens eine Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff tragen.

2. als Grünsensibilisatoren

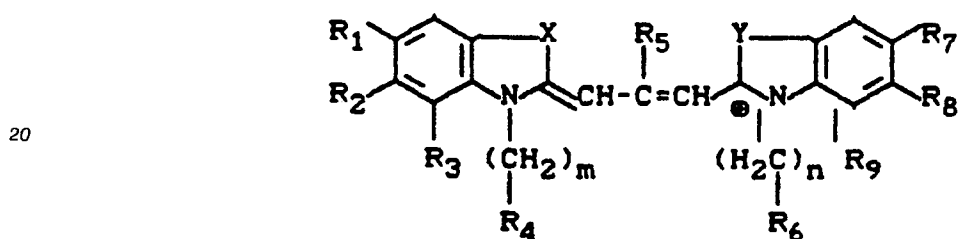
- 5 9-Ethylcarbocyanine mit Benzoxazol, Naphthoxazol oder einem Benzoxazol und einem Benzthiazol als basische Endgruppen sowie Benzimidazocarbocyanine, die ebenfalls weiter substituiert sein können und ebenfalls mindestens eine Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff enthalten müssen.

3. als Blausensibilisatoren

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

Als Beispiele seien, insbesondere für Negativ- und Umkehrfilm, die nachfolgend aufgeführten Rotsensibilisatoren RS, Grünsensibilisatoren GS und Blausensibilisatoren BS genannt, die jeweils einzeln oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können, z.B. RS 1 und RS 2, sowie GS 1 und GS 2.

15



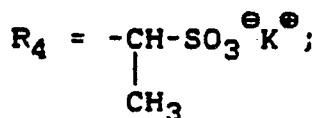
25

RS 1: $R_1, R_3, R_7, R_9 = H$; $R_2, R_8 = Cl$;

$R_4 = SO_3^- NH(C_2H_5)_3$; $R_5 = C_2H_5$; $R_6 = SO_3^-$; $m, n = 3$; $X, Y = S$;

RS 2: $R_1, R_3, R_9 = H$; $R_2 = Phenyl$;

30



$R_5 = C_2H_5$; $R_6 = SO_3^-$; $R_7, R_8 = -OCH_3$; $m = 2$; $n = 3$; $X = O$; $Y = S$;

RS 3: $R_1, R_9 = H$; R_2, R_3 zusammen $-CH=CH-CH=$; $R_4 = SO_3^- Na^+$; $R_5 = C_2H_5$; $R_6 = SO_3^-$; $R_7, R_8 = Cl$; $m, n = 3$; $X = S$; $Y = N-C_2H_5$;

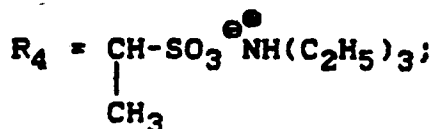
40 RS 4: $R_1 = OCH_3$; $R_2, R_8 = CH_3$; $R_3, R_4, R_7, R_9 = H$; $R_5 = C_2H_5$; $R_6 = SO_3^-$; $m = 2$; $n = 4$; $X = S$; $Y = Se$;

RS 5: $R_1, R_7 = H$; R_2, R_3 sowie R_8, R_9 zusammen $-CH=CH-CH=$;

$R_4 = SO_3^- NH(C_2H_5)_3$; $R_5 = C_2H_5$; $R_6 = SO_3^-$; $m = 2$; $n = 3$; $X, Y = S$;

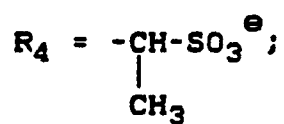
45

GS 1: $R_1, R_3, R_7, R_9 = H$; $R_2 = Phenyl$;



55 $R_5 = C_2H_5$; $R_6 = SO_3^-$; $R_8 = Cl$; $m = 2$; $n = 3$; $X, Y = O$;

GS 2: $R_1, R_2, R_7, R_8 = Cl$; $R_3, R_5, R_6, R_9 = H$;



5

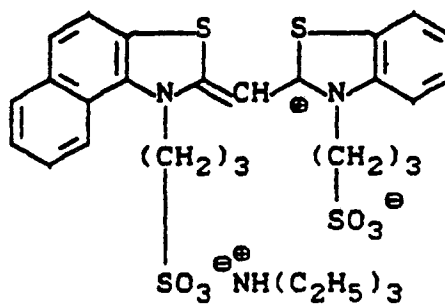
m, n = 2; X, Y = N-C₂H₅;

GS 3: R₁, R₇ = H; R₂, R₃ sowie R₈, R₉ zusammen -CH=CH-CH=CH-; R₄ = SO₃⁻Na⁺; R₅ = C₂H₅; R₆ = SO₃⁻; m, n = 3; X, Y = O;

10 GS 4: R₁, R₃, R₄, R₇, R₈, R₉ = H; R₂ = OCH₃; R₅ = C₂H₅; R₆ = SO₃⁻; m = 2; n = 4; X = O; Y = S;

BS 1:

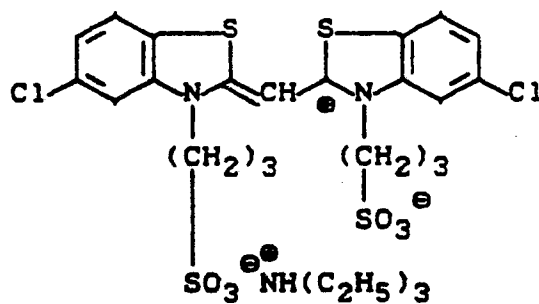
15



20

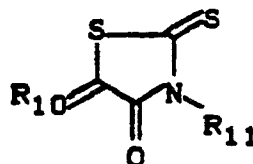
BS 2:

25



30

35

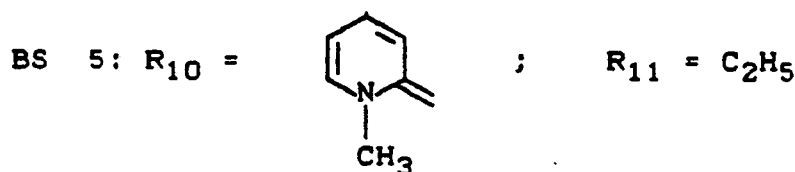
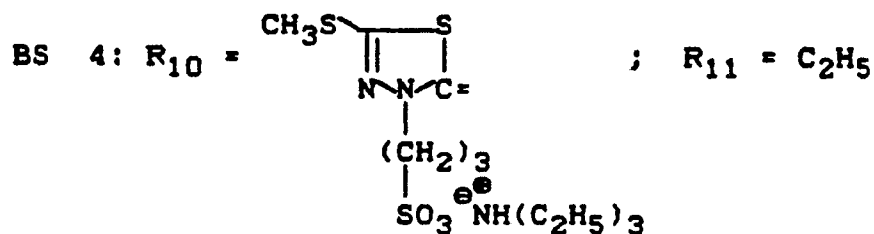
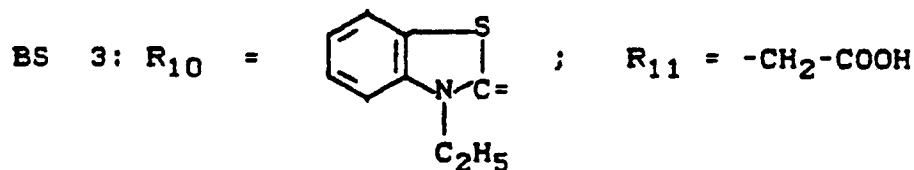


40

45

50

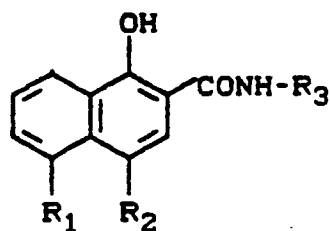
55



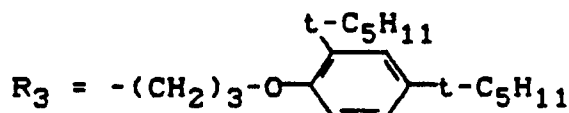
Auf Sensibilisatoren kann verzichtet werden, wenn für einen bestimmten Spektralbereich die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreichend ist, beispielsweise die Blauempfindlichkeit von Silberbromiden.

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 rotempfindlichen Schichten Blau grünekuppler, den grünempfindlichen Schichten Purpurkuppler und den blauempfindlichen Schichten Gelbkuppler zugeordnet.

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp; geeignete Beispiele hierfür sind



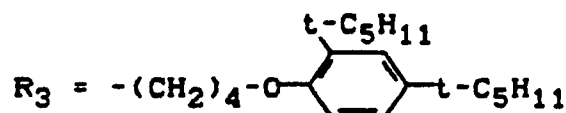
BG 1: $R_1 = H$; $R_2 = H$;



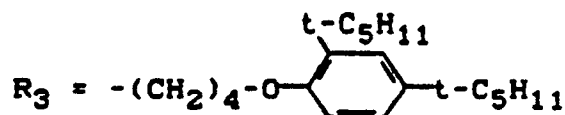
BG 2: $R_1 = -NHCOOCH_2-CH(CH_3)_2$; $R_2 = H$; $R_3 = -(CH_2)_3-OC_{12}H_{25}$

BG 3: $R_1 = H$; $R_2 = -OCH_2-CH_2-SO_2CH_3$; $R_3 = C_{16}H_{33}$

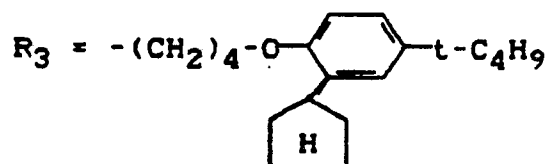
BG 4: $R_1 = H$; $R_2 = -OCH_2-CONH-(CH_2)_2-OCH_3$;



BG 5: $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{H}$;

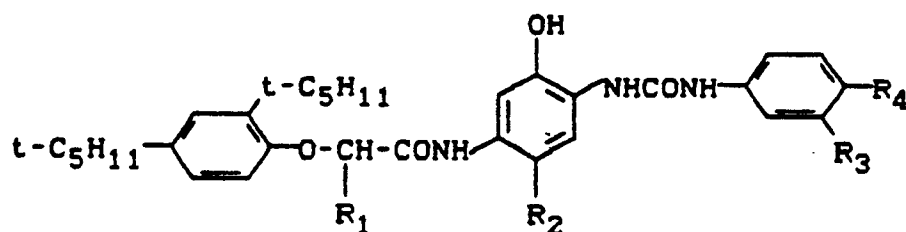


BG 6: $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{H}$;



BG 7: $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{Cl}$; $R_3 = -\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$

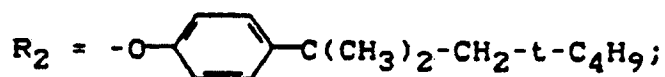
BG 8: $R_1 = \text{H}$; $R_2 = -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}(\text{COOH})-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ $R_3 = \text{Cyclohexyl}$



BG 9: $R_1 = -\text{C}_4\text{H}_9$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = -\text{CN}$; $R_4 = \text{Cl}$

BG 10: $R_1 = -\text{C}_4\text{H}_9$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$; $R_4 = -\text{SO}_2\text{CHF}_2$

BG 11: $R_1 = -\text{C}_4\text{H}_9$;



$R_3 = \text{H}$; $R_4 = -\text{CN}$

BG 12: $R_1 = \text{C}_2\text{H}_5$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$; $R_4 = -\text{SO}_2\text{CH}_3$

BG 13: $R_1 = -\text{C}_4\text{H}_9$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$; $R_4 = -\text{SO}_2-\text{C}_4\text{H}_9$

BG 14: $R_1 = -\text{C}_4\text{H}_9$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = -\text{CN}$; $R_4 = -\text{CN}$

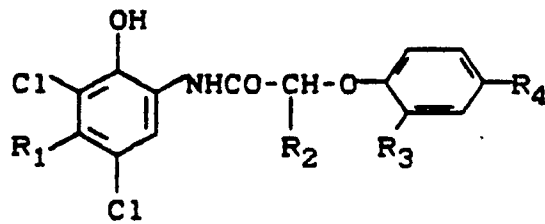
BG 15: $R_1 = -\text{C}_4\text{H}_9$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$; $R_4 = -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CHF}_2$

BG 16: $R_1 = -\text{C}_2\text{H}_5$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$; $R_4 = -\text{SO}_2\text{CH}_2-\text{CHF}-\text{C}_3\text{H}_7$

BG 17: $R_1 = -\text{C}_4\text{H}_9$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$; $R_4 = \text{F}$

BG 18: $R_1 = -\text{C}_4\text{H}_9$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$; $R_4 = -\text{SO}_2\text{CH}_3$

BG 19: $R_1 = -\text{C}_4\text{H}_9$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$; $R_4 = -\text{CN}$



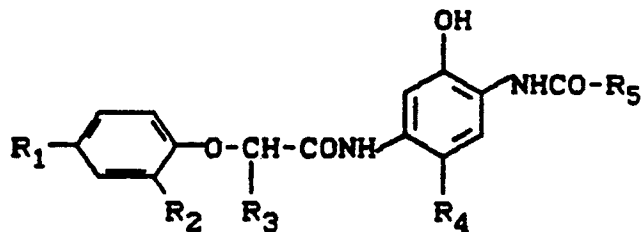
BG 20: $R_1 = -CH_3$; $R_2 = -C_2H_5$; $R_3, R_4 = -t-C_5H_{11}$

BG 21: $R_1 = -CH_3$; $R_2 = H$; $R_3, R_4 = -t-C_5H_{11}$

BG 22: $R_1 = -C_2H_5$; $R_2 = -C_2H_5$; $R_3, R_4 = -t-C_5H_{11}$

BG 23: $R_1 = -C_2H_5$; $R_2 = -C_4H_9$; $R_3, R_4 = -t-C_5H_{11}$

BG 24: $R_1 = -C_2H_5$; $R_2 = -C_4H_9$; $R_3, R_4 = -t-C_4H_9$



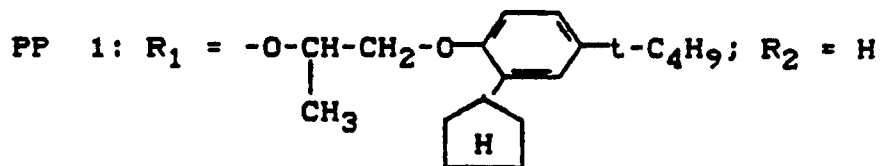
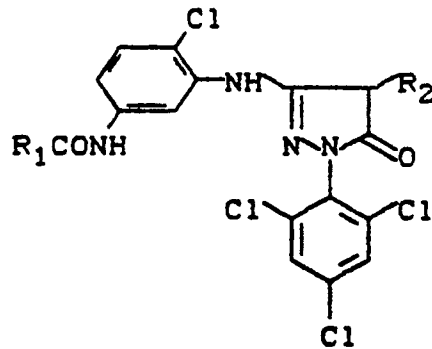
BG 25: $R_1, R_2 = -t-C_5H_{11}$; $R_3 = -C_4H_9$; $R_4 = H$; $R_5 = -C_3F_7$

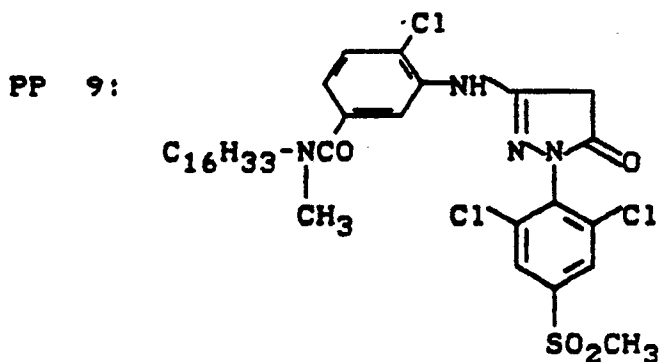
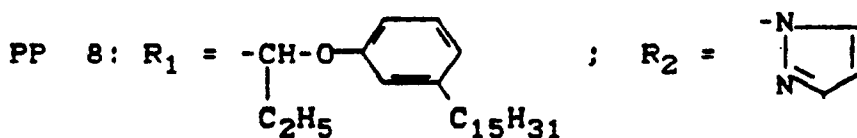
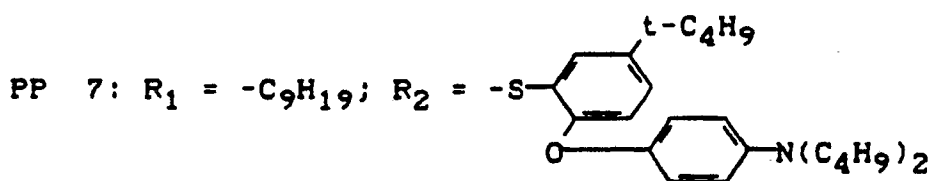
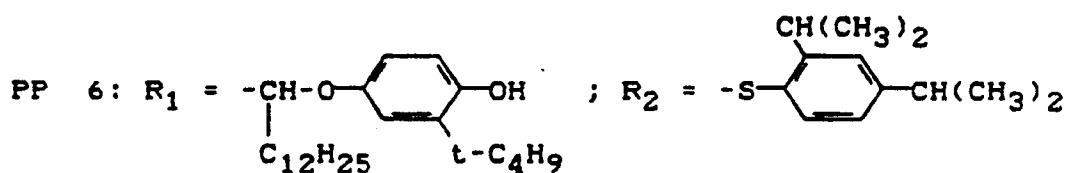
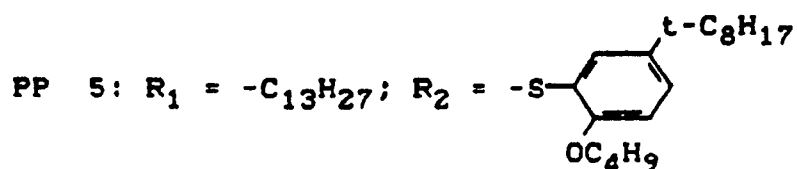
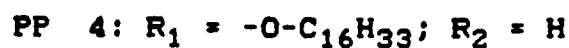
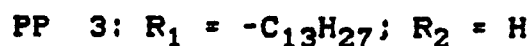
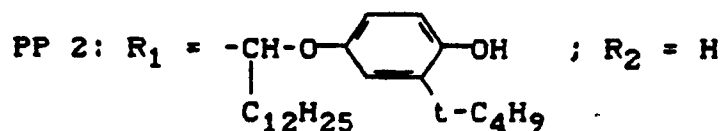
BG 26: $R_1 = -NHSO_2-C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = -C_{12}H_{25}$; $R_4 = Cl$; $R_5 = Phenyl$

BG 27: $R_1, R_2 = -t-C_5H_{11}$; $R_2 = Cl$; $R_3 = -CH(CH_3)_2$; $R_4 = Cl$; $R_5 = Pentafluorophenyl$

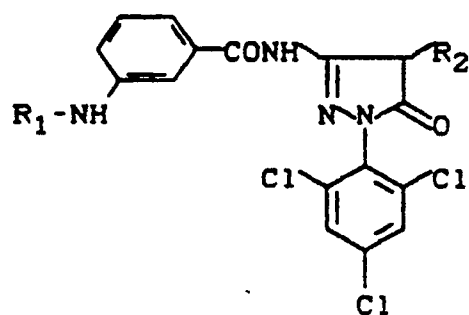
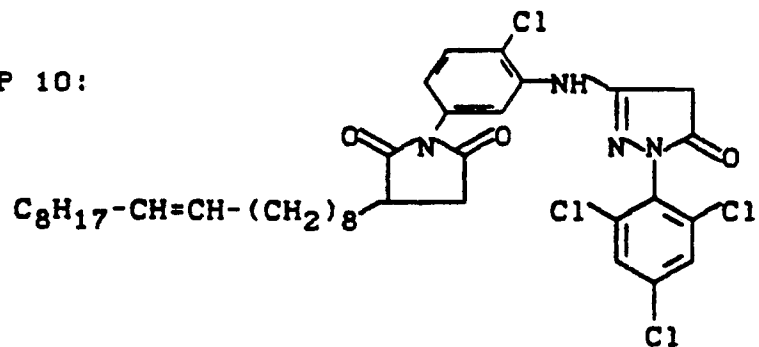
BG 28: $R_1 = -t-C_5H_{11}$; $R_2 = Cl$; $R_3 = -C_6H_{13}$; $R_4 = Cl$; $R_5 = -2-Chlorophenyl$

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





PP 10:



PP 11: $\text{R}_1 = -\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$; $\text{R}_2 = \text{H}$

PP 12: $\text{R}_1 = -\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_{11}$; $\text{R}_2 = \text{H}$

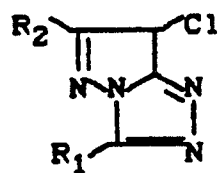
PP 13: $\text{R}_1 = -\text{CO}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_{11}$; $\text{R}_2 = \text{H}$

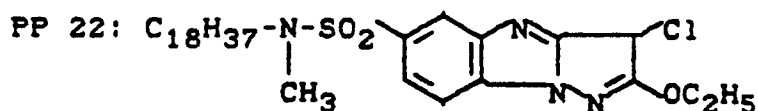
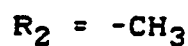
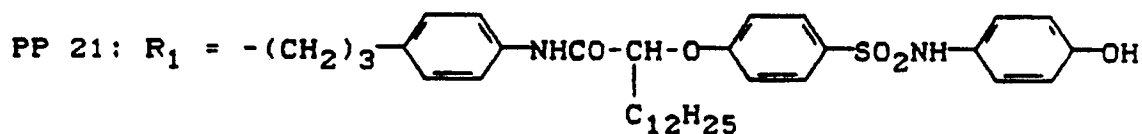
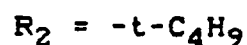
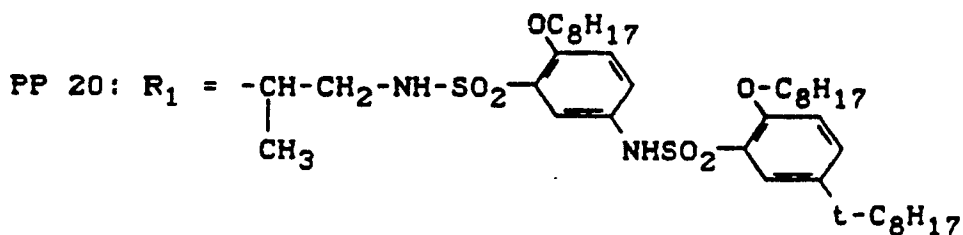
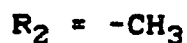
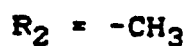
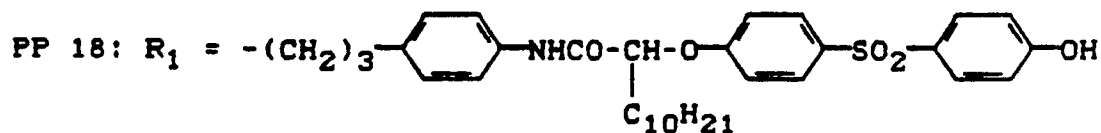
PP 14: $\text{R}_1 = -\text{CO}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_{11}$;

$\text{R}_2 = -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOC}_2\text{H}_5$

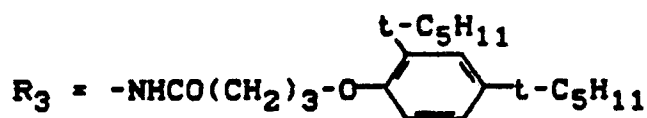
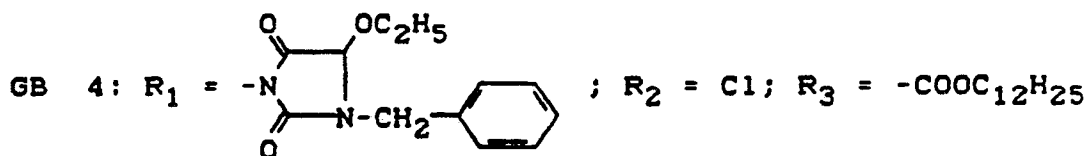
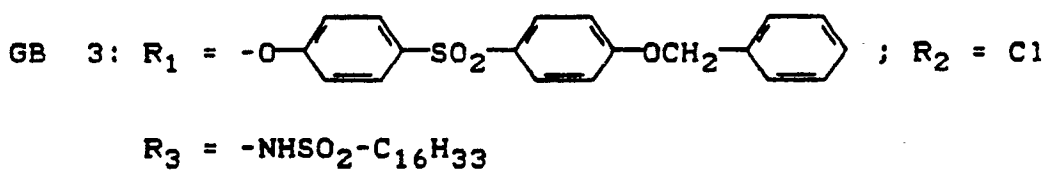
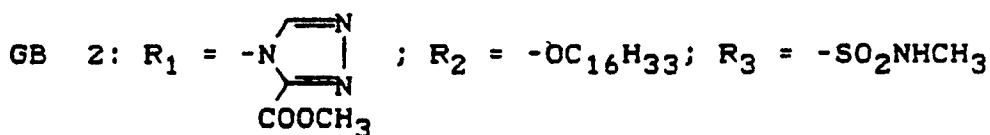
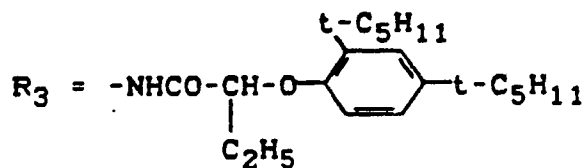
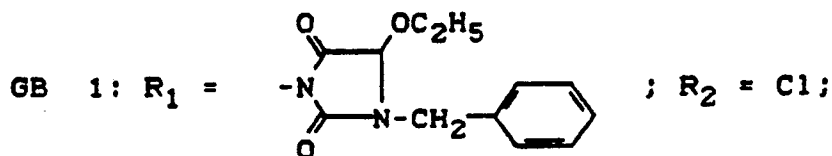
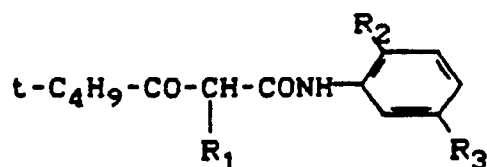
CCCCCCCCCCCCCCCCNC1=CC(=C(C=C1)C(=O)N2C=CC(=C2)C3=CC=C(C=C3)OC4=CC=CC=C4)S(=O)(=O)OCCCCCCCCCCCCCCCCc1ccc(cc1)OCC(=O)Nc2c[nH]c(=O)n2-c3cc(C)c(Cl)cc3C

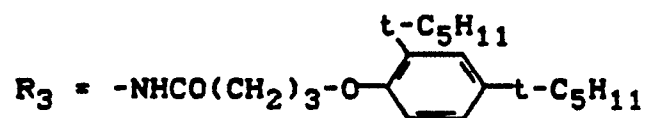
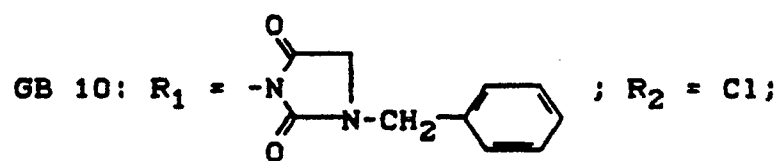
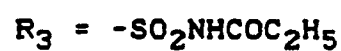
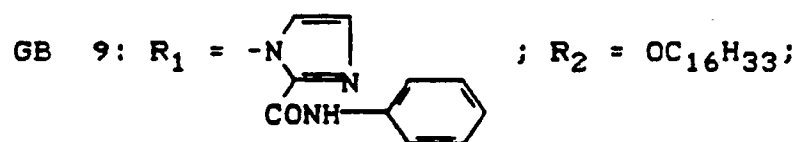
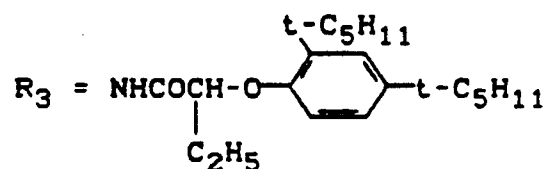
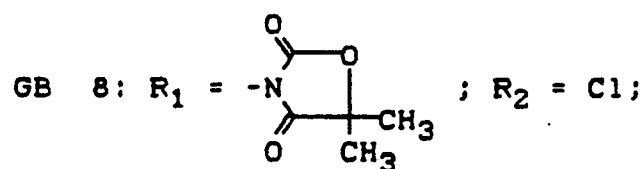
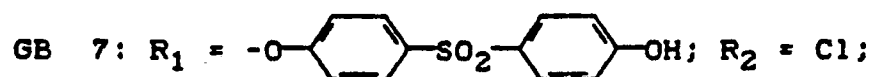
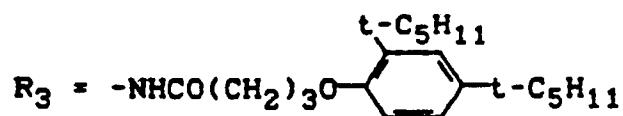
PP 17: $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{CONH}$  $t\text{-C}_8\text{H}_{17}$

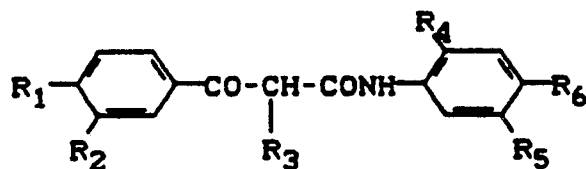
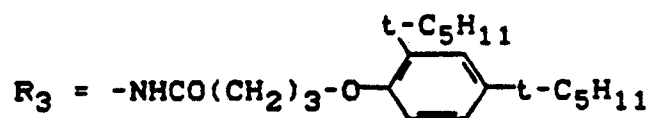
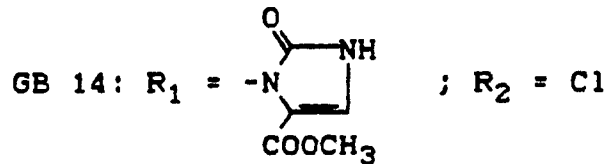
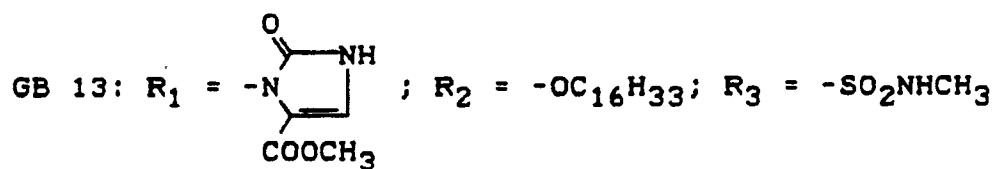
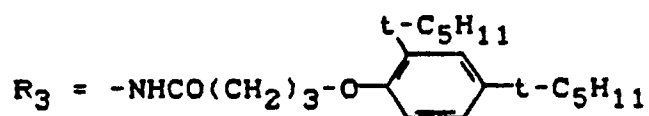
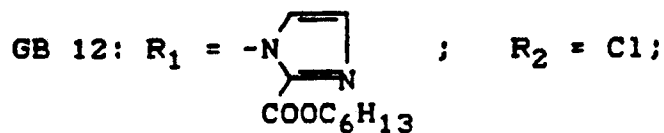
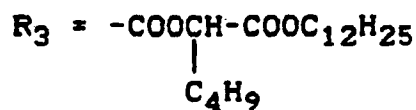
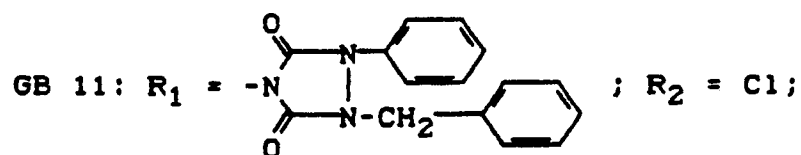




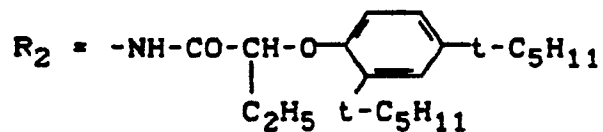
Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des α -Acylacetamids; geeignete Beispiele hierfür sind α -Benzoylacetanilidkuppler und α -Pivaloylacetanilidkuppler der Formeln



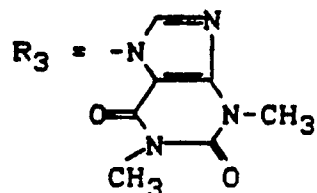




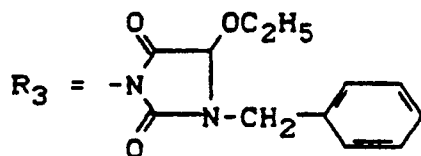
GB 15: $R_1, R_3, R_5, R_6 = H$; $R_4 = -OCH_3$;



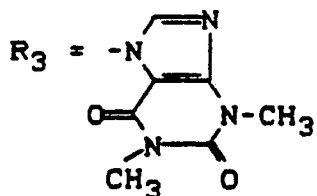
GB 16: $R_2, R_6 = H$; $R_1 = -OC_{16}H_{33}$; $R_4, R_5 = -OCH_3$;



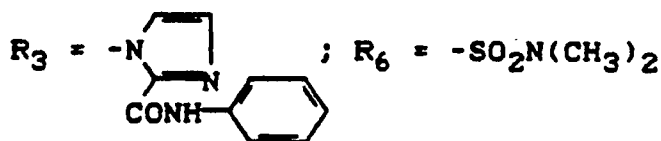
GB 17: $R_2, R_6 = H$; $R_1 = -OCH_3$; $R_4 = Cl$; $R_5 = -COOC_{12}H_{25}$



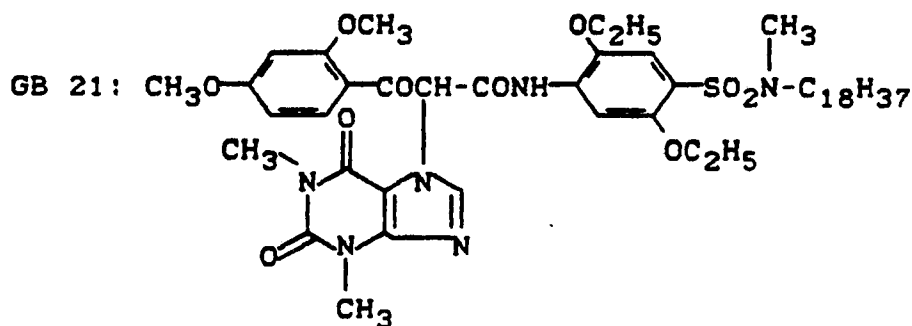
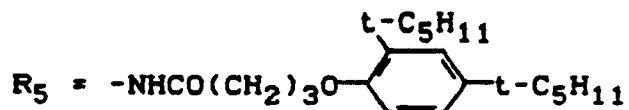
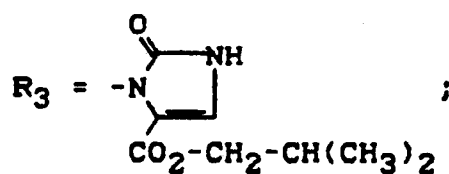
GB 18: $R_2 = H$; $R_1 = -OC_{16}H_{33}$; $R_4 = Cl$; $R_5, R_6 = -OCH_3$;



GB 19: $R_2, R_5 = H$; $R_1 = -OC_{16}H_{33}$; $R_4 = -OCH_3$;



GB 20: $R_2, R_6 = H$; $R_1, R_4 = -OCH_3$;

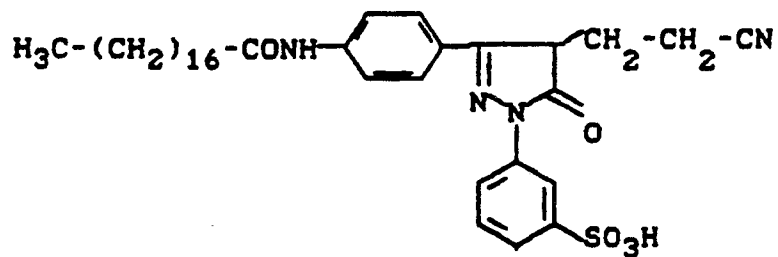


Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind solche 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 Farentwickleroxida-

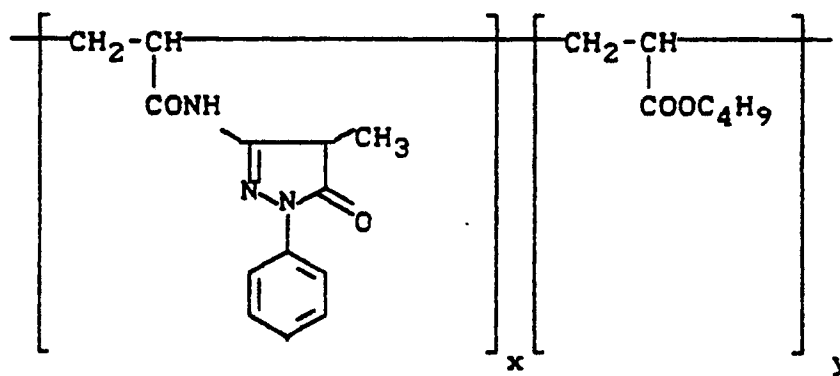
tionenprodukten im wesentlichen farblose Produkte ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farentwickleroxida-

tionenprodukten 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.

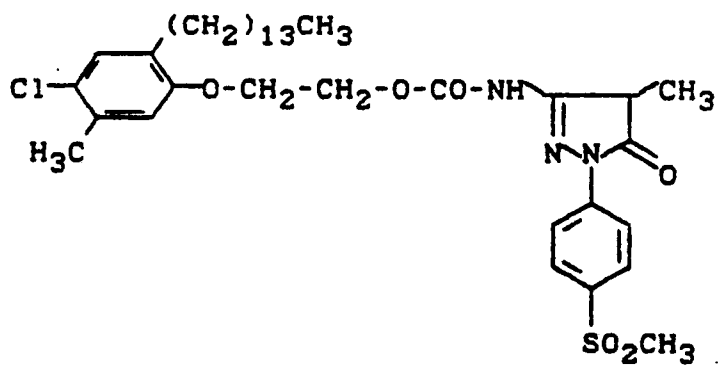
Beispiele für Weißkuppler sind:



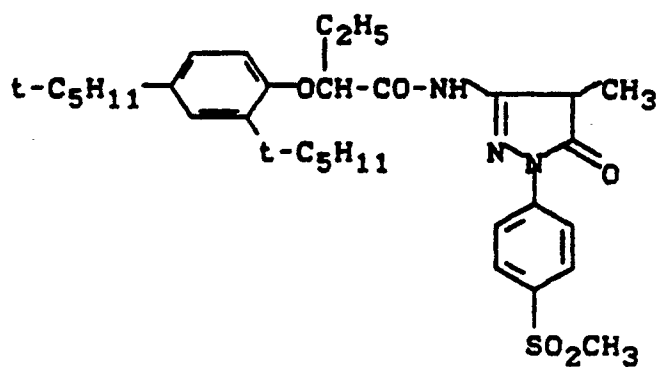
W1



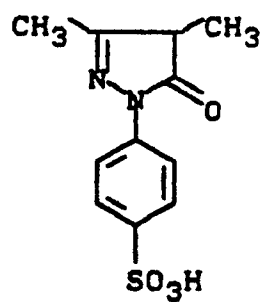
W2



W3

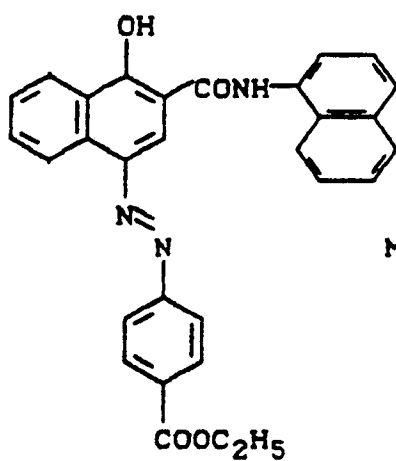


W4

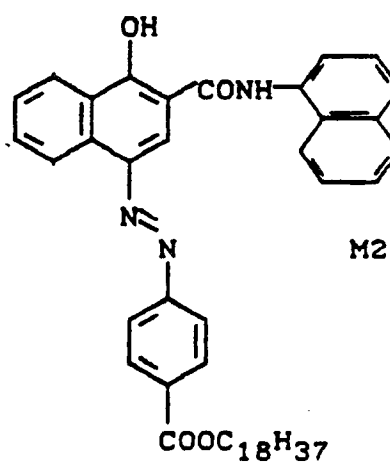


W5

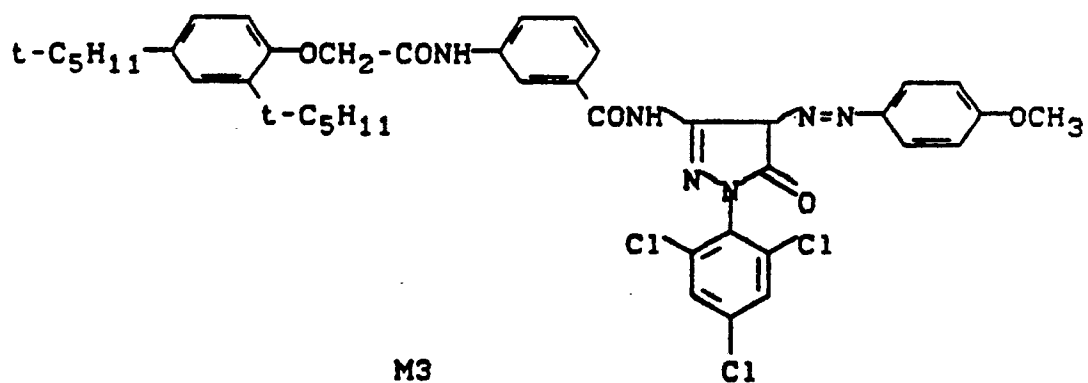
Beispiele für Maskenkuppler sind



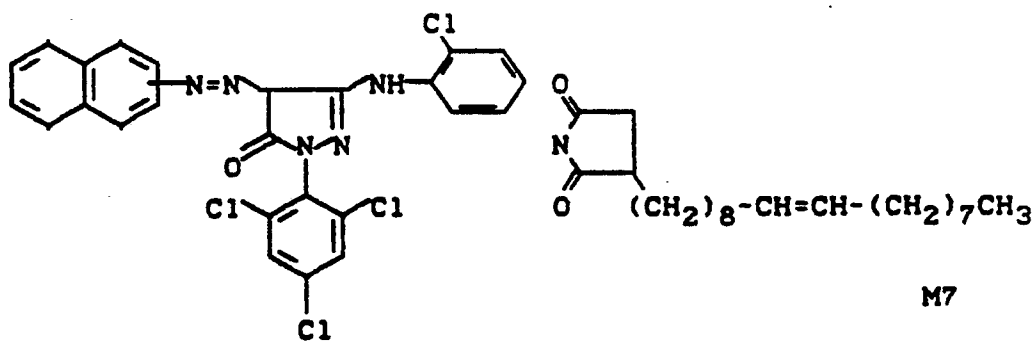
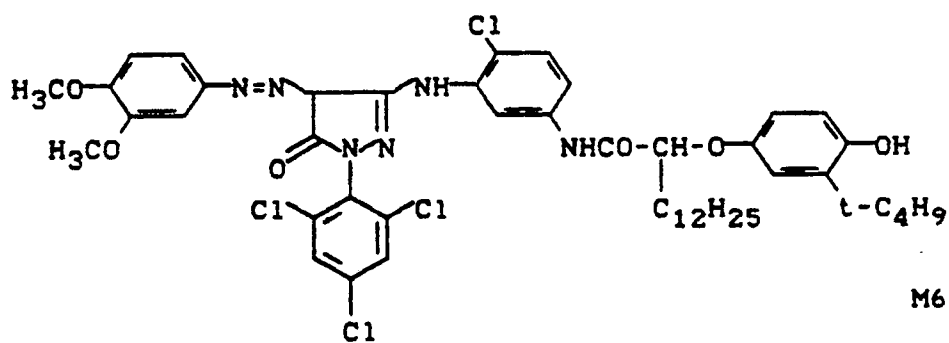
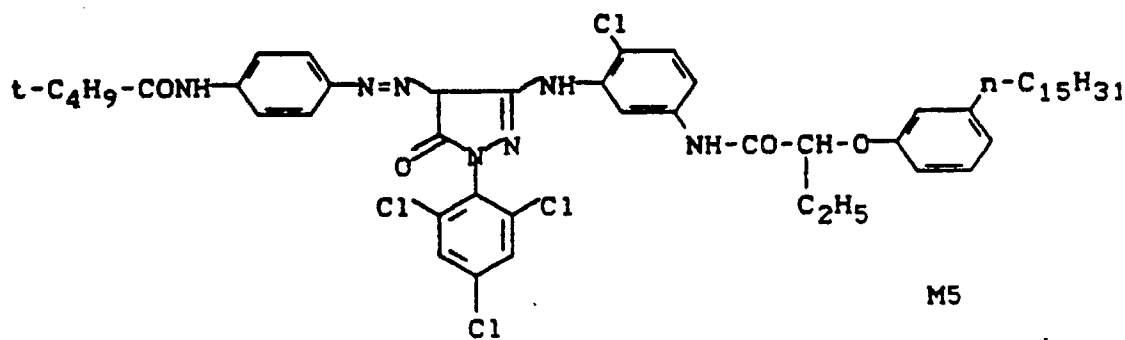
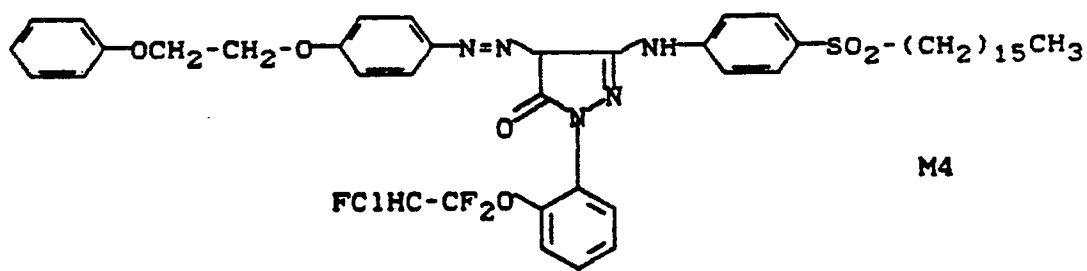
M1 ;

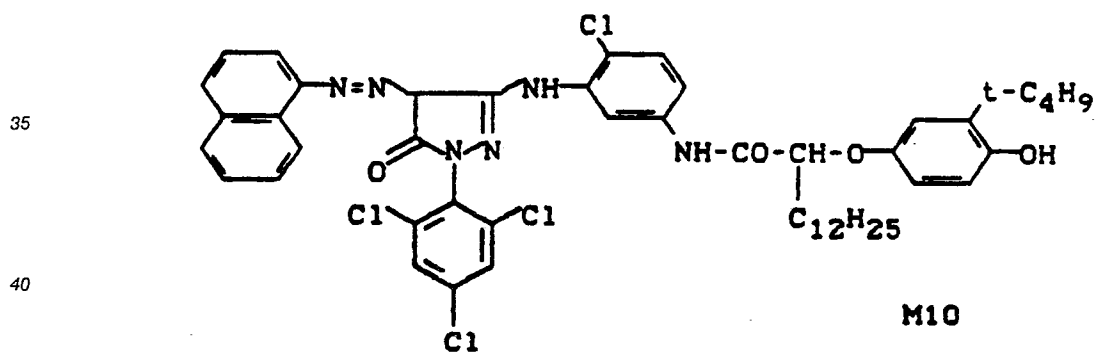
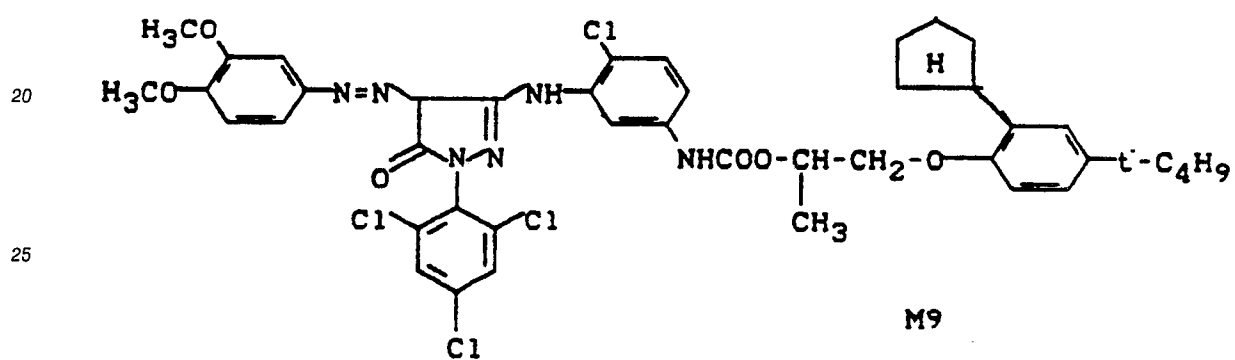
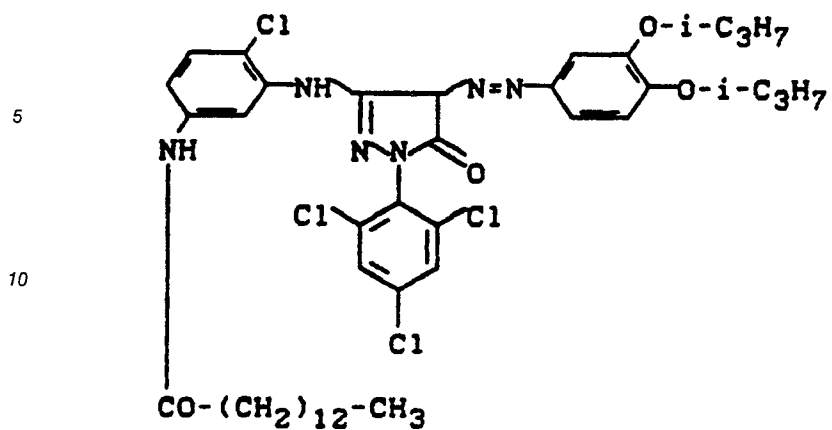


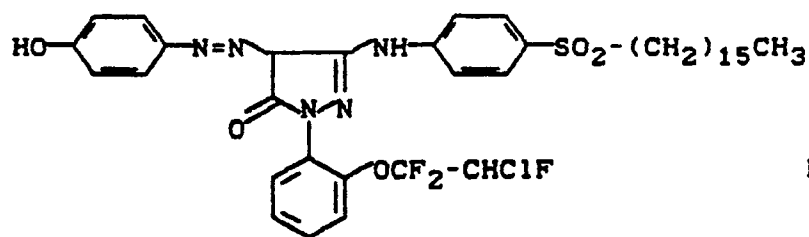
M2



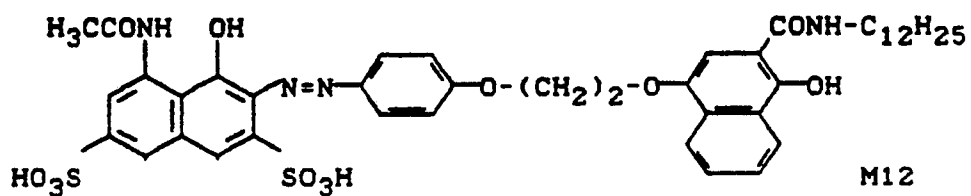
M3



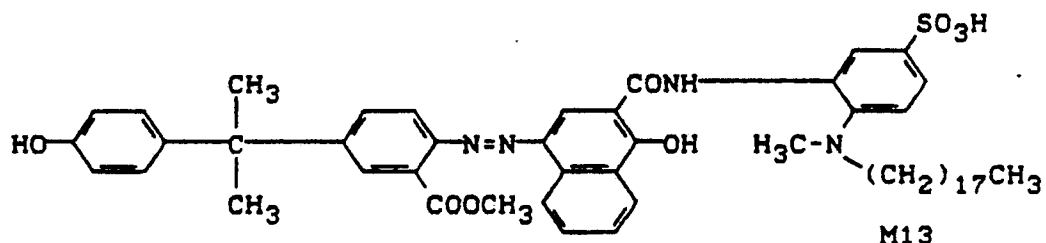




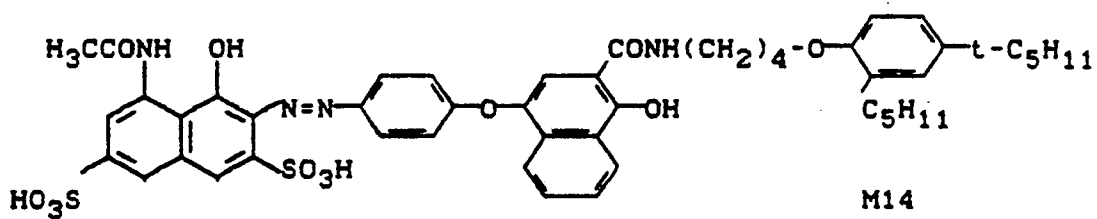
M11



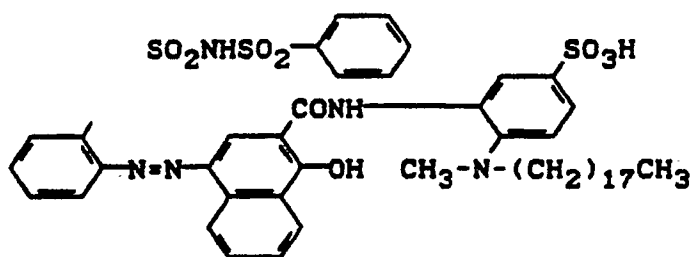
M12



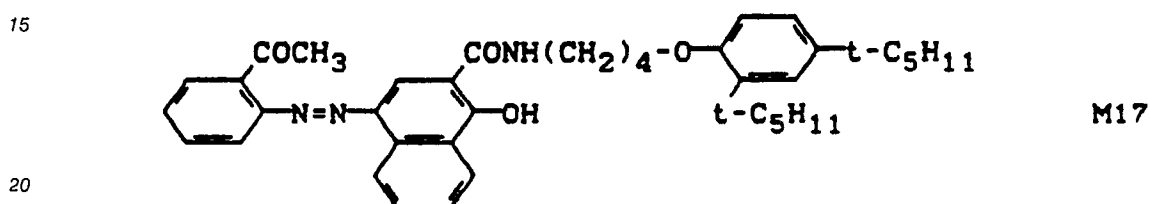
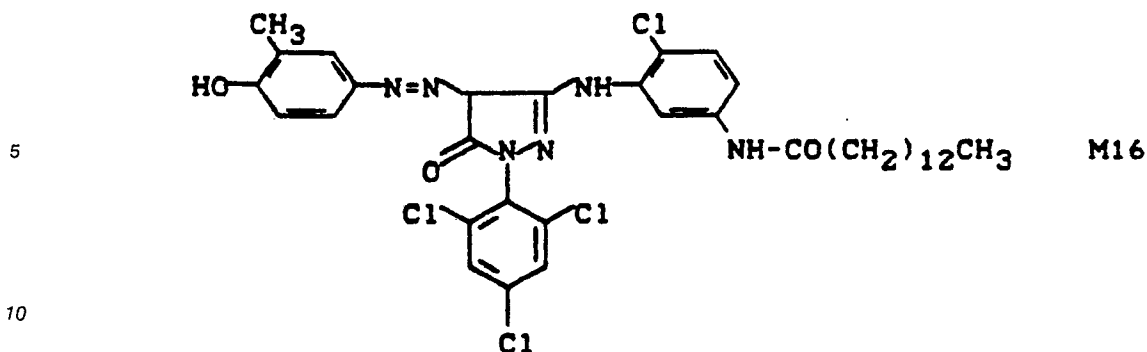
M13



M14



M15



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, 27 26 180, 36 26 219, 36 30 564, 36 36 824, 36 44 416 und 28 42 063 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 Farbreaktanz abspalten, sondern erst nach einer weiteren Folgereaktion, die beispielsweise mit einer Zeitsteuergruppe erreicht wird. Beispiele dafür sind in DE-A-28 55 697, 32 99 671, 38 18 231, 35 18 797, in EP-A-157 146 und 204 175, in US-A-4 146 396 und 4 438 393 sowie in GB-A-2 072 363 beschrieben.

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

Bei Einsatz von DIR-Kupplern, insbesondere von solchen, die einen gut diffundierbaren Entwicklungsinhibitor abspalten, lassen sich durch geeignete Maßnahmen bei der optischen Sensibilisierung Verbesserungen der Farbwiedergabe, z.B. eine differenziertere Farbwiedergabe, erzielen, wie beispielsweise in EP-A-115 304, 167 173, GB-A-2 165 058, DE-A-37 00 419 und US-A-4 707 436 beschrieben.

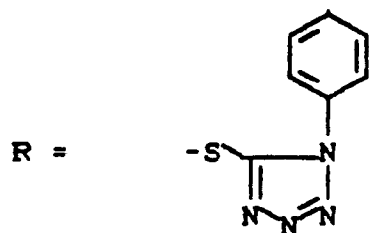
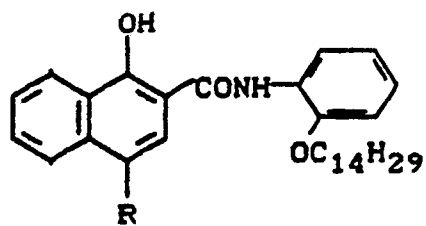
Die DIR-Kuppler können in einem mehrschichtigen fotografischen Material den unterschiedlichsten Schichten zugesetzt werden, z.B. auch lichtunempfindlichen oder Zwischenschichten. Vorzugsweise werden sie jedoch den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten zugesetzt, wobei die charakteristischen 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 einzu setzen, 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-89 834, 110 511, 118 087, 147 765 und in US-A-4 618 572 und 4 656 123 beschrieben.

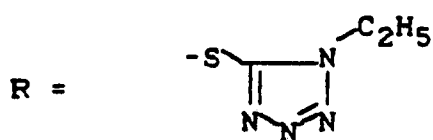
Als Beispiel für den Einsatz von BAR-Kuppler (Bleach Accelerator Releasing Coupler) wird auf EP-A-193 389 verwiesen.

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

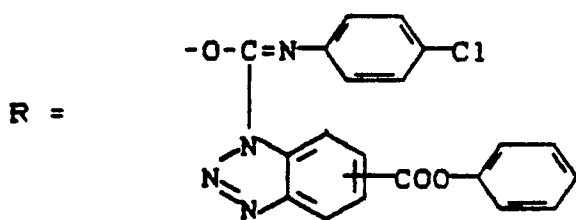
Beispiele für DIR-Kuppler sind:



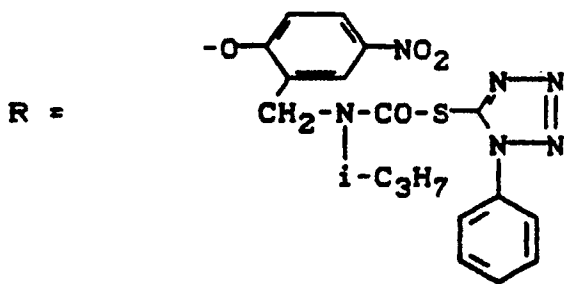
DIR 1



DIR 2

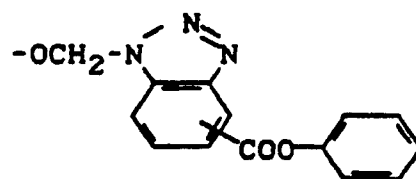


DIR 3



DIR 4

R =

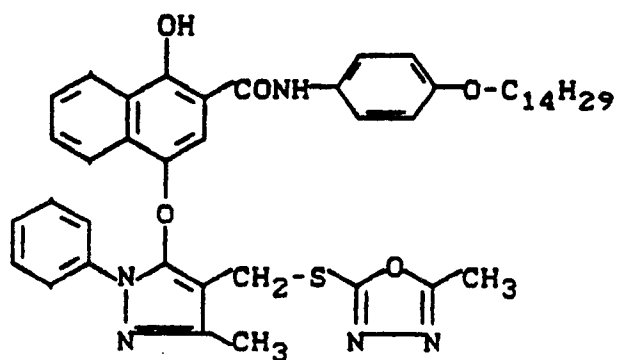


DIR 5

10

15

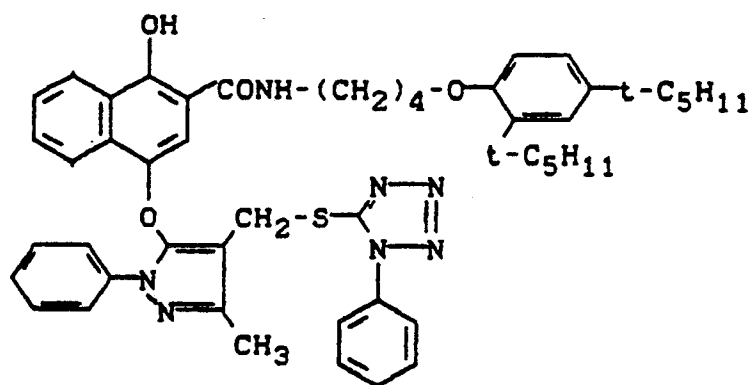
20



DIR 6

25

30

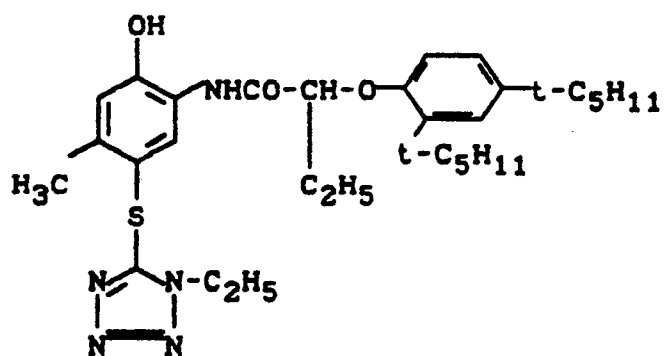


DIR 7

35

40

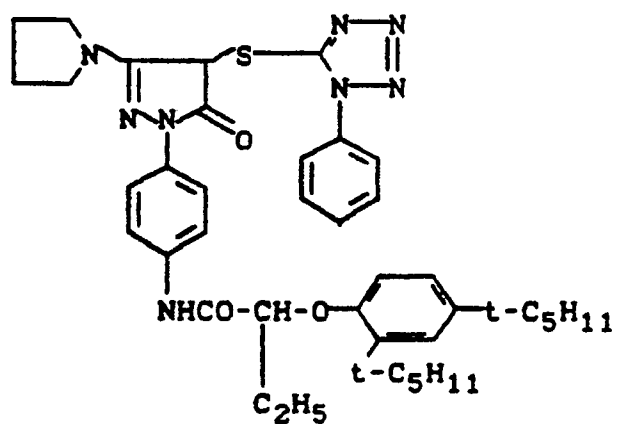
45



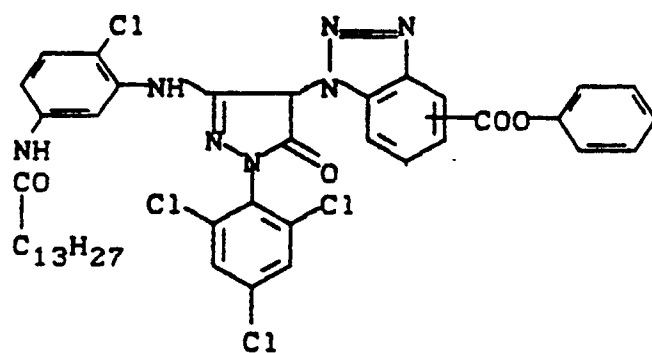
DIR 8

50

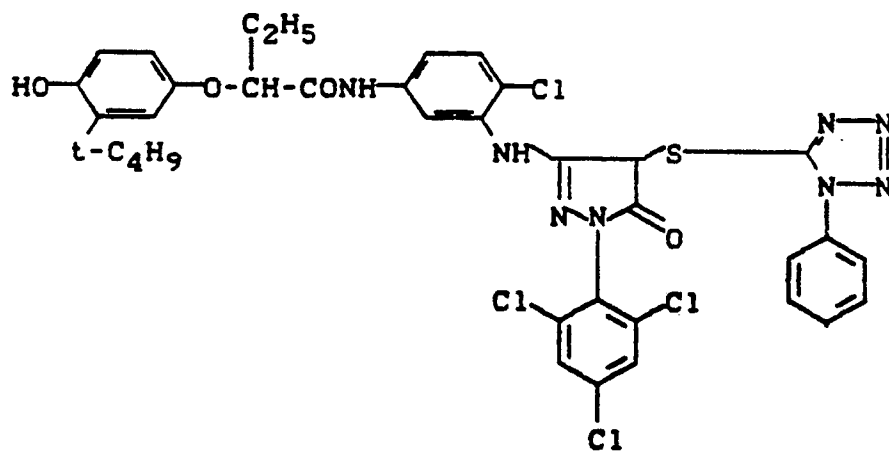
55



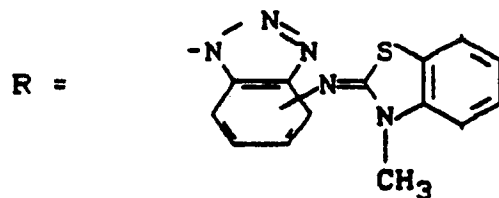
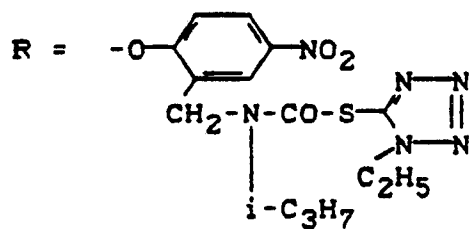
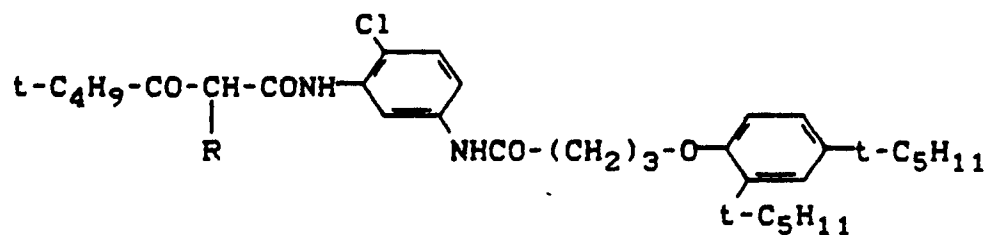
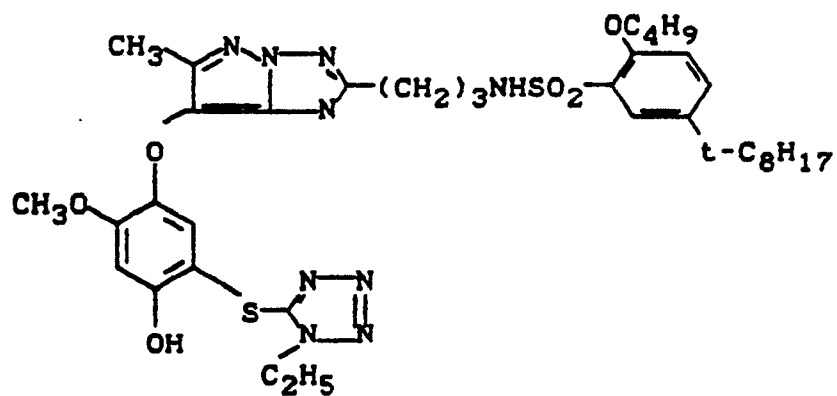
DIR 9

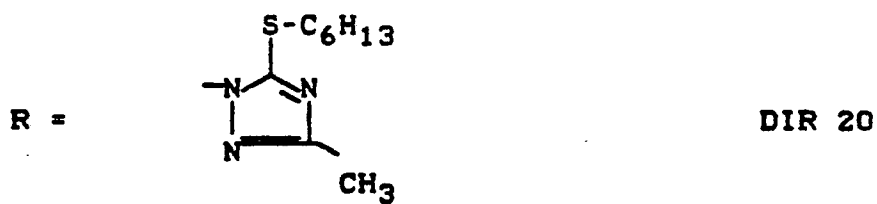
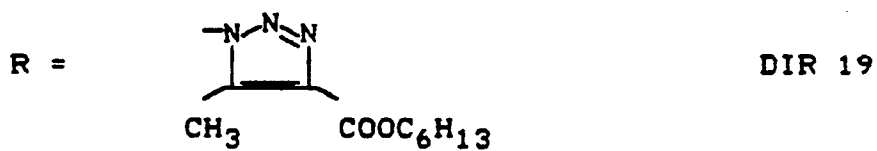
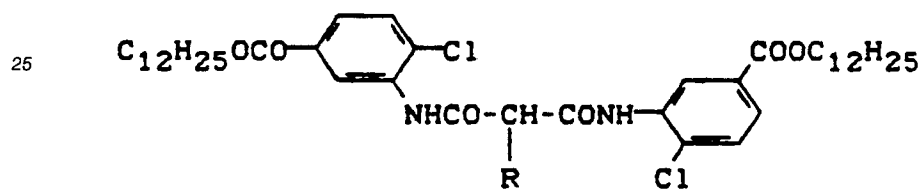
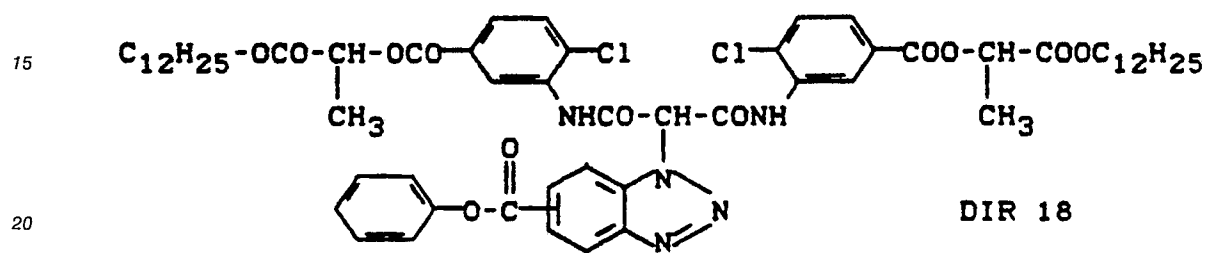
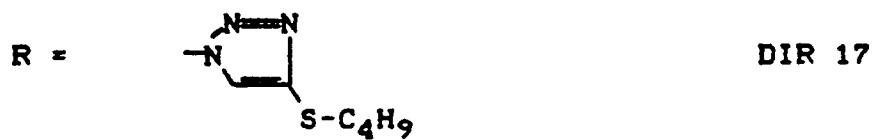


DIR 10



DIR 11

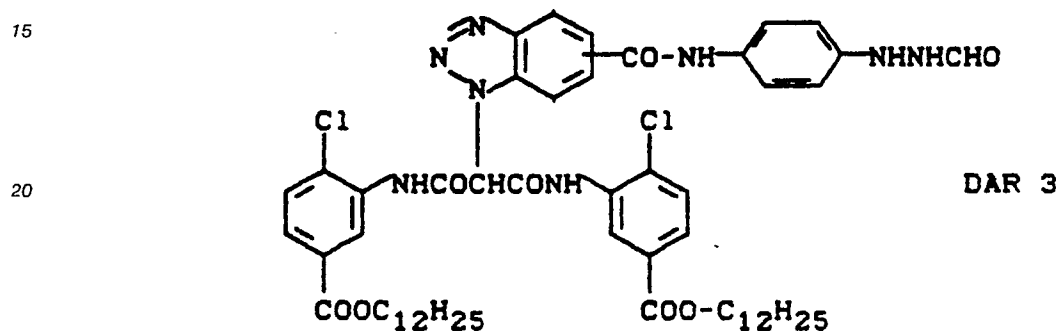
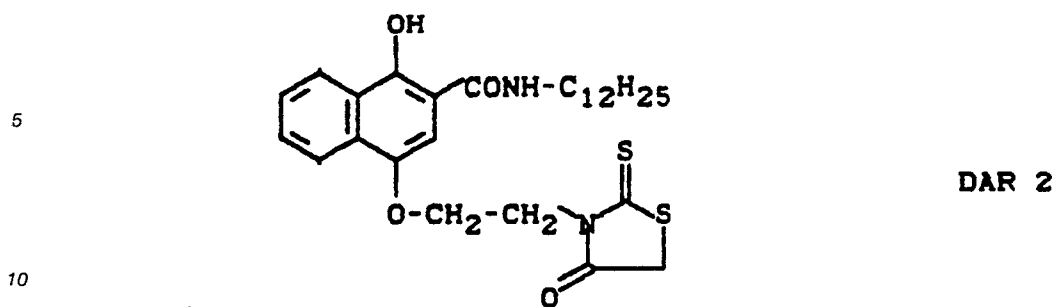






Beispiele für DAR-Kuppler





Da bei den DIR-, DAR- bzw. FAR-Kupplern hauptsächlich die Wirksamkeit des bei der Kupplung freigesetzten Restes erwünscht ist und es weniger auf die farbbildenden Eigenschaften dieser Kuppler ankommt, sind auch solche DIR-, DAR- bzw. FAR-Kuppler geeignet, die bei der Kupplung im wesentlichen farblose Produkte ergeben (DE-A-15 47 640).

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

Das Material kann weiterhin von Kupplern verschiedene Verbindungen enthalten, die beispielsweise
einen Entwicklungsinhibitor, einen Entwicklungsbeschleuniger, einen Bleichbeschleuniger, einen Entwickler,
ein Silberhalogenidlösungsmittel, ein Schleiermittel oder ein Antischleiermittel in Freiheit setzen können,
beispielsweise sogenannte DIR-Hydrochinone und andere Verbindungen, wie sie beispielsweise in US-A-4
636 546, 4 345 024, 4 684 604 und in DE-A-31 45 640, 25 15 213, 24 47 079 und in EP-A-198 438
beschrieben sind. Diese Verbindungen erfüllen die gleiche Funktion wie die DIR-, DAR- oder FAR-Kuppler,
außer daß sie keine Kupplungsprodukte bilden.

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise in DE-C-1 297 417, DE-A-24 07 569, DE-A-31 48 125,
DE-A-32 17 200, DE-A-33 20 079, DE-A-33 24 932, DE-A-33 31 743, DE-A-33 40 376, EP-A-27 284, US-A-4
080 211 beschrieben. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von
ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition
oder Polykondensation erhalten werden.

Die Einarbeitung der Kuppler oder anderer Verbindungen in Silberhaloginemulsionsschichten 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 Mahlverfah-
ren sind beispielsweise in DE-A-26 09 741 und DE-A-26 09 742 beschrieben

Hydrophobe Verbindungen können auch unter Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln, soge-
nannten Ölbildnern, in die Gießlösung eingebracht werden. Entsprechende Methoden sind beispielsweise in
US-A-2 322 027, US-A-2 801 170, US-A-2 001 171 und EP-A-0 043 037 beschrieben.

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

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

A-0 069 671, EP-A-0 130 115, US-A-4 291 113.

Die diffusionsfeste Einlagerung anionischer wasserlöslicher Verbindungen (z.B. von Farbstoffen) kann 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.

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

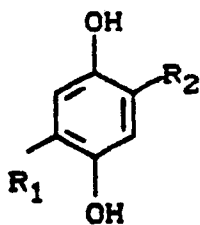
Jede der unterschiedlich sensibilisierten, lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Dabei sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger häufig näher angeordnet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

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

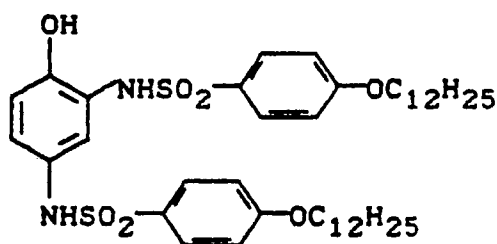
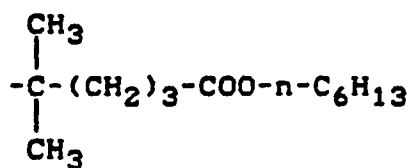
Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxida-
 25 tionenprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht 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, 17 842/1979, Seite 94-97 und 18.716/ 1979, Seite 650 sowie in EP-A-69 070, 98 072, 124 877, 125 522 und in US-A-463 226 beschrieben.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind:



$R_1, R_2 =$ -t-C₈H₁₇
 -s-C₁₂H₂₅
 -t-C₆H₁₃

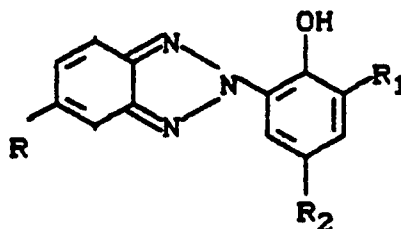


Liegen mehrere Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung vor, so können sich diese hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, insbesondere was Art und Menge der Silberhalogenidkörnchen betrifft unterscheiden. Im allgemeinen wird die Teilschicht mit höherer Empfindlichkeit von Träger entfernter angeordnet sein als die Teilschicht mit geringerer Empfindlichkeit. Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung können zueinander benachbart oder durch andere Schichten, z.B. durch Schichten anderer spektraler Sensibilisierung getrennt sein. So können z.B. alle hochempfindlichen und alle niedrigempfindlichen Schichten jeweils zu einem Schichtpaket zusammengefaßt sein (DE-A-19 58 709, DE-A-25 30 645, DE-A-26 22 922).

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

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).

Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind



$R, R_1 = H; R_2 = t\text{-C}_4\text{H}_9$

$R = H; R_1, R_2 = t\text{-C}_4\text{H}_9$

$R = H; R_1, R_2 = t\text{-C}_5\text{H}_{11}$

$R = H; R_1 = s\text{-C}_4\text{H}_9; R_2 = t\text{-C}_4\text{H}_9$

$R = \text{Cl}; R_1 = t\text{-C}_4\text{H}_9; R_2 = s\text{-C}_4\text{H}_9$

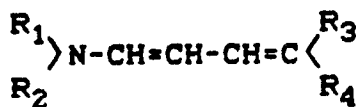
R = Cl; R₁, R₂ = t-C₄H₉

R = Cl; R₁ = t-C₄H₉; R₂ = -CH₂-CH₂-COOC₈H₁₇

R = H; R = i-C₁₂H₂₅; R₂ = CH₃

R, R₁, R₂ = t-C₄H₉

5

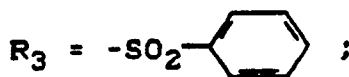


10

R₁, R₂ = n-C₆H₁₃; R₃, R₄ = CN

R₁, R₂ = C₂H₅;

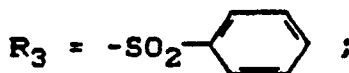
15



20

R₄ = COOC₈H₁₇

R₁, R = C₂H₅;

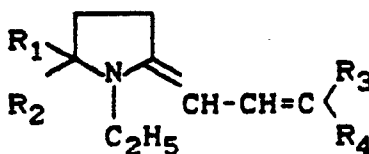


25

R₄ = COOC₁₂H₂₅

R₁, R₂ = CH₂=CH-CH₂; R₃, R₄ = CN

30

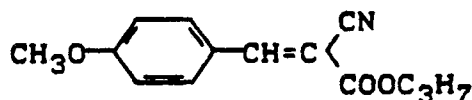


35

R₁, R₂ = H; R₃ = CN; R₄ = CO-NHC₁₂H₂₅

R₁, R₂ = CH₃; R₃ = CN; R₄ = CO-NHC₁₂H₂₅

40



45

Es können auch ultraviolettabsorbierende Kuppler (wie Blaugrünkuppler des α-Naphtholtyps) und ultraviolettabsorbierende Polymere verwendet werden. Diese Ultraviolettabsorbentien können durch Beizen in einer speziellen Schicht fixiert sein.

Für sichtbares Licht geeignete Filterfarbstoffe umfassen Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Styrylfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe und Azo farbstoffe. Von diesen Farbstoffen werden

Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe und Merocyaninfarbstoffe besonders vorteilhaft verwendet.

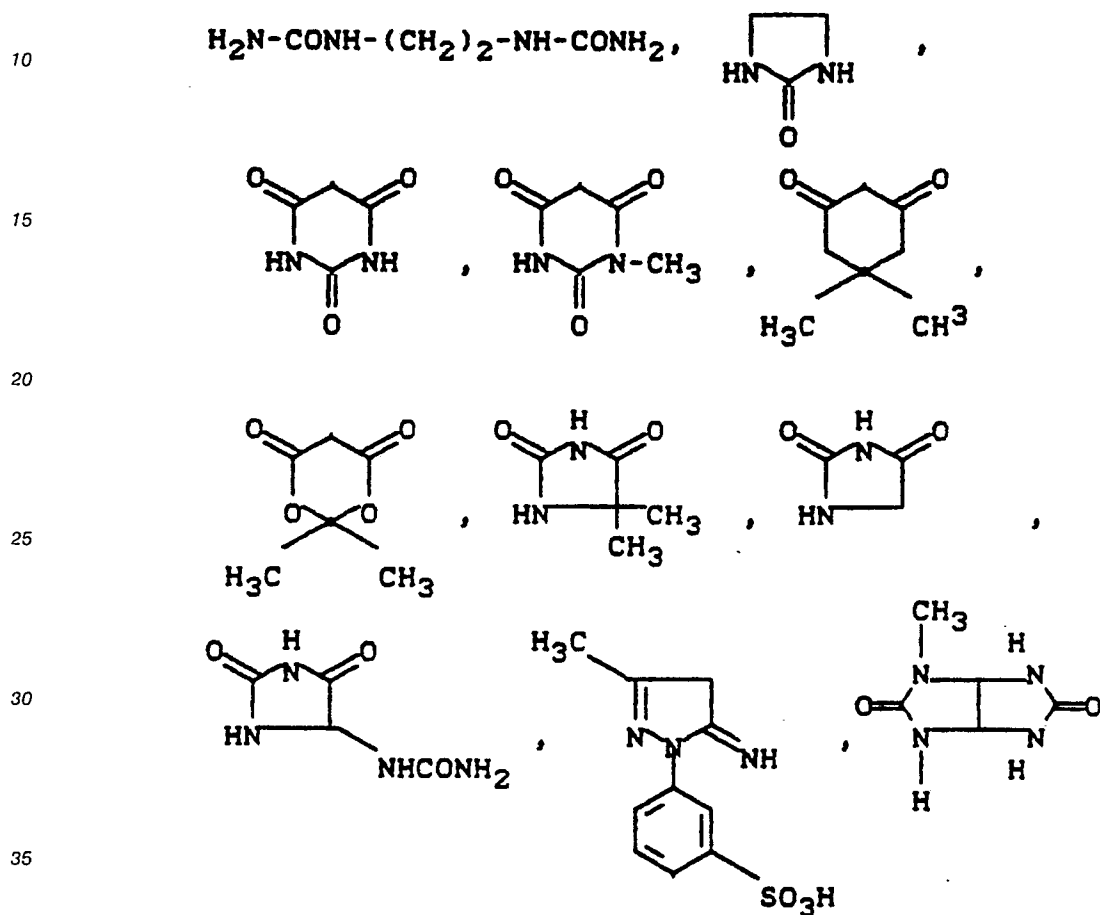
Geeignete Weißtöner sind z.B. in Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel V, in US-A-2 632 701, 3 269 840 und in GB-A-852 075 und 1 319 763 beschrieben.

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 μm . Die Abstandshalter sind wasserunlöslich und können alkaliunlöslich 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

5 Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat.

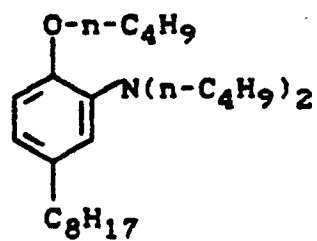
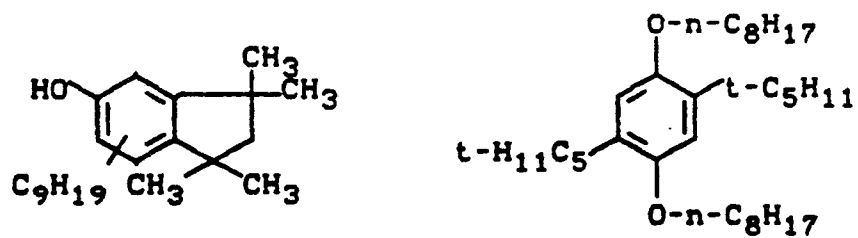
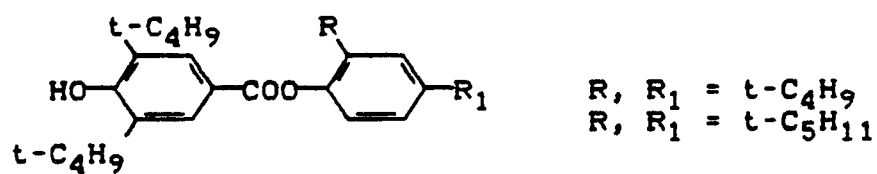
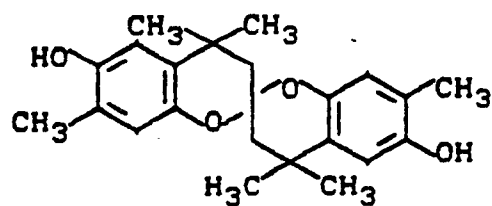
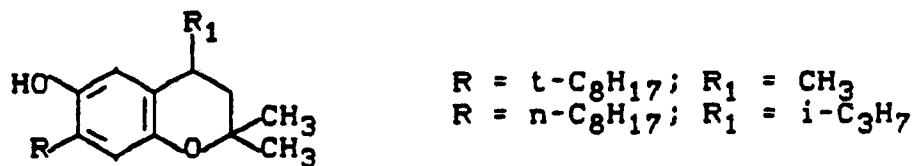
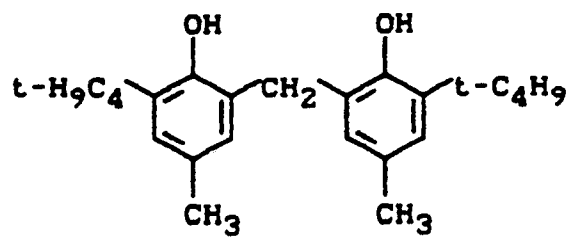
Geeignete Formalinfänger sind z.B.

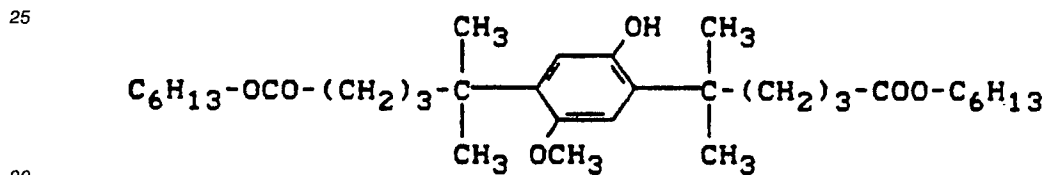
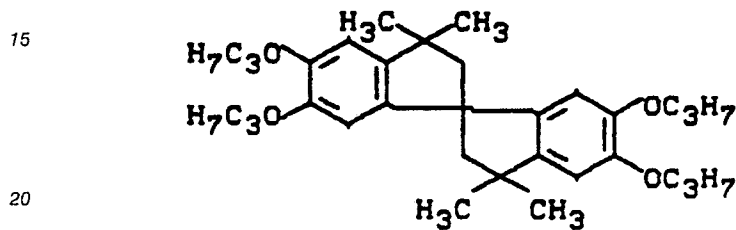
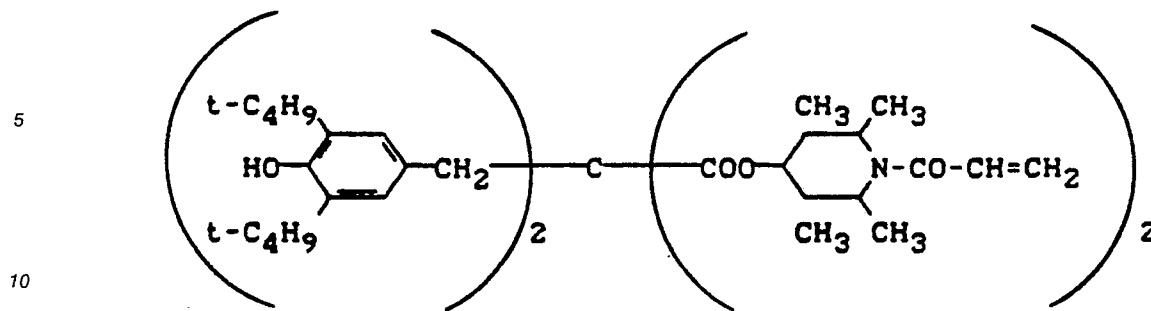


Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißenstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers (Research Disclosure 17 643/1978, Kapitel VII) können den folgenden chemischen Stoffklassen angehören: Hydrochinone, 6-Hydroxychromane, 5-Hydroxycumarane, Spirochromane, Spiroindane, p-Alkoxyphenole, sterische gehinderte Phenole, Gallussäurederivate, Methylendioxybenzole, Aminophenole, sterisch gehinderte Amine, Derivate mit veresterten oder verätherten phenolischen Hydroxylgruppen, Metallkomplexe.

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

Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind:





sowie die als EOP-Fänger aufgeführten Verbindungen.

Die Schichten des fotografischen Materials können mit den üblichen Härtungsmitteln gehärtet werden. Geeignete Härtungsmittel sind z.B. Formaldehyd, Glutaraldehyd und ähnliche Aldehydverbindungen, Diacetyl, Cyclopentadion und ähnliche Ketonverbindungen, Bis-(2-chlorethylharnstoff), 2-Hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die reaktives Halogen enthalten (US-A-3 288 775, US-A-2 732 303, GB-A-974 723 und GB-A-1 167 207) Divinylsulfonverbindungen, 5-Acetyl-1,3-diacryloylhexahydro-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die eine reaktive Olefinbindung enthalten (US-A-3 635 718, US-A-3 232 763 und GB-A-994 869); N-Hydroxymethylphthalimid und andere N-Methylolverbindungen (US-A-2 732 316 und US-A-2 586 168); Isocyanate (US-A-3 103 437); Aziridinverbindungen (US-A-3 017 280 und US-A-2 983 611); Säurederivate (US-A-2 725 294 und US-A-2 725 295); Verbindungen vom Carbodiimidtyp (US-A-3 100 704); Carbamoylpyridiniumsalze (DE-A-22 25 230 und DE-A-24 39 551); Carbamoyloxypyridiniumverbindungen (DE-A-24 08 814); Verbindungen mit einer Phosphor-Halogen-Bindung (JP-A-113 929/83); N-Carbonyloximid-Verbindungen (JP-A-43353/81); N-Sulfonyloximido-Verbindungen (US-A-4 111 926), Dihydrochinolinverbindungen (US-A-4 013 468), 2-Sulfonyloxypyridiniumsalze (JP-A-110 762/81), Formamidiiniumsalze (EP-A-0 162 308), Verbindungen mit zwei oder mehr N-Acyloximino-Gruppen (US-A-4 052 373), Epoxyverbindungen (US-A-3 091 537), Verbindungen vom Isoxazoltyp (US-A-3 321 313 und US-A-3 543 292); Halogencarboxyaldehyde, wie Mucochlorsäure; Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Di-chlordioxan; und anorganische Härter, wie Chromalaun und Zirkonsulfat.

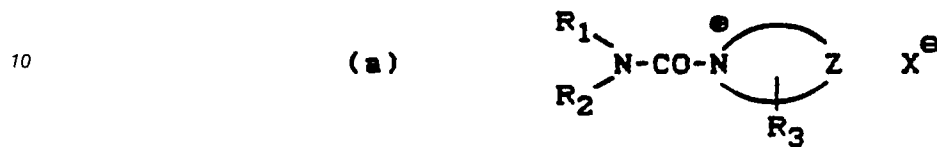
Die Härtung kann in bekannter Weise dadurch bewirkt werden, daß das Härtungsmittel der Gießlösung für die zu härtende Schicht zugesetzt wird, oder dadurch, daß die zu härtende Schicht mit einer Schicht überschichtet wird, die ein diffusionsfähiges Härtungsmittel enthält.

Unter den aufgeführten Klassen gibt es langsam wirkende und schnell wirkende Härtungsmittel sowie sogenannte Soforthärter, die besonders vorteilhaft sind. Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beugung, spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes

auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Naßschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wäßrigen Verarbeitung des Films verstanden (Photogr. Sci. Eng. 8 (1964), 275; Photogr. Sci. Eng. (1972), 449).

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

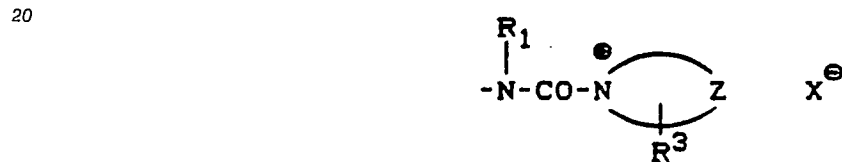
Geeignete Beispiele für Soforthärter sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formeln



15 worin

R₁ Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

R₂ die gleiche Bedeutung wie R₁ hat oder Alkylen, Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel



25

verknüpft ist, oder

R₁ und R₂ zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

30 R₃ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, -NR₄-COR₅, -(CH₂)_m-NR₈R₉, -(CH₂)_n-CONR₁₃R₁₄ oder



oder ein Brückenglied oder eine direkte Bindung an eine Polymerkette steht, wobei

40 R₄, R₅, R₇, R₉, R₁₄, R₁₅, R₁₇, R₁₈, und R₁₉ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

R₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder NR₆R₇,

R₈ -COR₁₀

R₁₀ NR₁₁R₁₂

R₁₁ C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

45 R₁₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R₁₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R₁₆ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, COR₁₈ oder CONHR₁₉,

m eine Zahl 1 bis 3

n eine Zahl 0 bis 3

50 p eine Zahl 2 bis 3 und

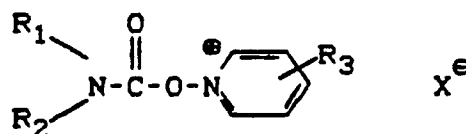
Y O oder NR₁₇ bedeuten oder

R₁₃ und R₁₄ gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome darstellen, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

55 Z die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und

X[⊖] ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist;

(b)



worin

10 R₁, R₂, R₃ und X[⊖] die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen.

Es gibt diffusionsfähige Härtungsmittel, die auf alle Schichten innerhalb eines Schichtverbandes in gleicher Weise härtend wirken. Es gibt aber auch schichtbegrenzt wirkende, nicht diffundierende, niedermolekulare und hochmolekulare Härter. Mit ihnen kann man einzelnen Schichten, z.B. die Schutzschicht besonders stark vernetzen. Dies ist wichtig, wenn man die Silberhalogenid-Schicht wegen der Silberdeckkrafterhöhung wenig härtet und mit der Schutzschicht die mechanischen Eigenschaften verbessern muß

15 (EP-A 0 114 699).
 Farbfotografische Negativmaterialien werden üblicherweise durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Wässern oder durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Stabilisieren ohne nachfolgende Wässerung verarbeitet, wobei Bleichen und Fixieren zu einem Verarbeitungsschritt zusammengefaßt sein können. Als
 20 Farmentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethin- bzw. Indophenolfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farmentwicklerverbindungen sind aromatische, mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-methansulfon-amidoethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-hydroxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-Ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendi-
 25 amin. Weitere brauchbare Farmentwickler sind beispielsweise in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3106 (1951) und G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seite 545 ff. beschrieben.

Nach der Farmentwicklung kann ein saures Stoppbad oder eine Wässerung folgen.
 30 Üblicherweise wird das Material unmittelbar nach der Farmentwicklung gebleicht und fixiert. Als Bleichmittel können z.B. Fe(III)-Salze und Fe(III)-Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Eisen-(III)-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B. von Ethylendiamintetraessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintriessigsäure,
 35 Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignete als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate und Peroxide, z.B. Wasserstoffperoxid.

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

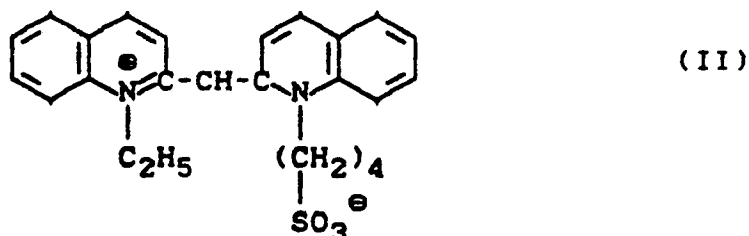
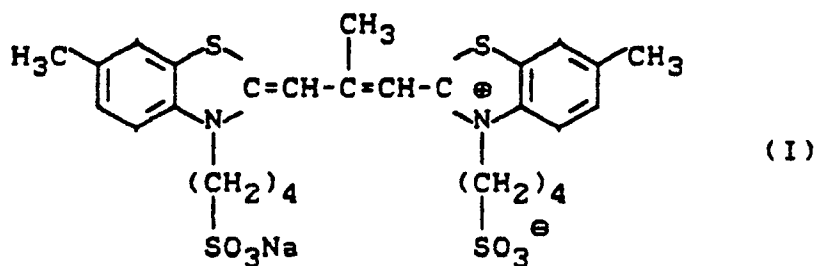
Günstige Ergebnisse können bei Verwendung eines darauf folgenden Schlußbades, das keinen oder nur
 40 wenig Formaldehyd enthält, erhalten werden.

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

Bei Farbumkehrmaterialien erfolgt zunächst eine Entwicklung mit einem Schwarz-Weiß-Entwickler,
 45 dessen Oxidationsprodukt nicht zur Reaktion mit den Farbkupplern befähigt ist. Es schließt sich eine diffuse Zweitbelichtung und dann Entwicklung mit einem Farmentwickler, Bleichen und Fixieren an.

Beispiel 1

50 Eine kubische Silberchloridbromidiodidemulsion mit 3 Mol-% Chlorid und 4,5 Mol-% Iodid, bei der die Durchmesser der den Emulsionskörnern volumengleichen Kugeln zu 90 % > 0,40 µm und zu 90 % < 0,87 µm waren und der am häufigsten vorkommende Durchmesser 0,58 µm betrug, wurde mit 8,4 µmol Natriumthiosulfat/molAg, 6,3 µmol Natriumdithiosulfato-aurat (I)/molAg und 441 µmol
 55 Ammoniumthiocyanat/molAg bei 58 °C zwei Stunden gereift und mit 0,188 µmol/molAg des Farbstoffs I und 0,325 µmol/molAg des Farbstoffs II spektral sensibilisiert.



Anschließend wurden 2,0 mmol 6-Methyl-4-hydroxy-1,3,3a,7-tetraazainden/molAg zugesetzt, um die Emulsion zu stabilisieren. Die Emulsion wurde aufgeteilt.

Verschiedene Anteile dieser Emulsion wurden entsprechend Tabelle 1, Versuche Nr. 1 bis 8, mit Latentbildstabilisatoren versetzt. Diese Anteile wurden jeweils durch Gelatinezusatz auf einen Gelatinegehalt von 221 g Gelatine/molAg gebracht, auf pH 6,7 und pAg 9,0 eingestellt, auf einen transparenten Schichtträger aufgetragen (Silberauftrag 32 mmolAg/m²) und mittels einer Schutzschicht gehärtet.

Die Belichtung der Filmproben erfolgte in einem Sensitometer hinter einem $3\sqrt{2}$ -Stufengraukeil, die Entwicklung bei 20°C in einem handelsüblichen Schwarzweißentwickler (Refinal) 16 Minuten lang. Zur Feststellung des Lageverhaltens wurde jeweils eine Probe frisch (= ungelagert, innerhalb von 6 Stunden nach der Belichtung) verarbeitet; jeweils eine zweite Probe wurde belichtet, danach 14 Tage bei 57°C und 35 % relativer Feuchte gelagert und dann verarbeitet; jeweils eine dritte Probe wurde vor der Belichtung 14 Tage bei 57°C und 35 % relativer Feuchte gelagert, dann belichtet und innerhalb von 6 Stunden nach der Belichtung verarbeitet. Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die Verbindungen A-3, A-4, A-23 und B-8 einzeln zwar auf das latente Bild mehr oder weniger stabilisierend wirken, aber die Empfindlichkeit des frischen Materials deutlich verringern. Stabilisiert man das latente Bild mit zwei Verbindungen, von denen eine zur Verbindungsklasse A, die andere zur Verbindungsklasse B gehört, so ist die Empfindlichkeit stets höher, obwohl an der gesamten Menge von Latentbildstabilisator pro Mol Silberhalogenid (nämlich 600 µmol/molAg) nichts geändert wurde.

Beispiel 2

Mit der in Beispiel 1 angegebenen Emulsion wurden die in Tabelle 2 zusammengestellten Versuche mit einer Verbindung aus der Verbindungsklasse C durchgeführt.

Die Latentbildstabilisierungen mit den Kombinationen von je einer Verbindung der Verbindungsklassen A und C zeigen durchweg eine höhere Empfindlichkeit als die Latentbildstabilisierungen mit den jeweiligen Verbindungen der Verbindungsklasse A alleine, wie ein Vergleich mit Tabelle 1 zeigt; die Latentbildstabilisierung mit C-4 alleine ist schwächer als die mit A-3, A-4, A-23 oder B-8 alleine und führt gleichzeitig zu höherem Schleier.

Noch etwas höhere Empfindlichkeiten als die Zweierkombination liefern die Dreierkombination aus je einer Verbindung der Verbindungsklassen A, B, und C, wobei die Stabilisierung des latenten Bildes erhalten bleibt.

Beispiel 3

Mit einer Verbindung aus der Verbindungsklasse D und der in Beispiel 1 angegebenen Emulsion werden die in Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnisse erhalten. Analog zu Beispiel 2 findet man, daß es

vorteilhaft ist, nicht eine Verbindung mit latentbildstabilisierender Wirkung einzeln einzusetzen, sondern zur Latentbildstabilisierung Kombinationen von Verbindungen aus zwei verschiedenen Verbindungsklassen (A + D bzw B + D) oder aus drei verschiedenen Verbindungsklassen (A + B + D) heranzuziehen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

[illegible]

Tabelle 2

Versuch Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16
Versuchszweck (Vergleich, Erfindung)	Vergleich	Erfindung	Erfindung	Erfindung	Erfindung	Erfindung	Erfindung	Erfindung
		$\mu\text{mol Stabilisator} / \text{mol Silberhalogenid}$						
Stabilisator A-3	-	600	-	-	-	300	-	-
A-4	-	-	-	-	-	-	300	-
A-23	-	-	600	-	-	-	-	300
B-8	-	-	-	-	600	300	300	300
C-4	13	13	13	13	13	13	13	13
D-5	-	-	-	-	-	-	-	-
Empfindlichkeit E (frisch)	44,6	43,2	44,6	43,0	45,1	45,3	45,5	45,3
Schleier S (frisch)	0,15	0,04	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,07
ΔE (belichtet gelagert)	-2,5	+0,9	-0,6	0,0	-1,7	+0,6	+0,4	-0,7
ΔS (belichtet gelagert)	+0,08	0,04	+0,06	+0,05	+0,04	+0,05	+0,05	+0,06
ΔE (unbelichtet gelagert)	+0,7	+0,3	+0,2	-0,2	0	-0,1	-0,3	-0,3
ΔS (unbelichtet gelagert)	+0,09	0,04	+0,06	+0,06	+0,03	+0,06	+0,07	+0,06

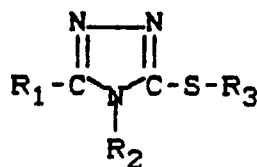
Tabelle 3

Versuch Nr.	17	18	19	20	21	22	23	24
Versuchszweck (Vergleich, Erfindung)	Vergleich	Erfindung	Erfindung	Erfindung	Erfindung	Erfindung	Erfindung	Erfindung
$\mu\text{mol Stabilisator} / \text{mol Silberhalogenid}$								
Stabilisator A-3	-	600	-	-	-	300	-	-
A-4	-	-	600	-	-	-	300	-
A-23	-	-	-	600	-	-	-	300
B-8	-	-	-	-	600	300	300	300
C-4	-	-	-	-	-	-	-	-
D-5	18	18	18	18	18	18	18	18
Empfindlichkeit E (frisch)	44,7	43,3	44,6	43,3	45,0	45,0	45,5	45,2
Schleier S (frisch)	0,16	0,04	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06
ΔE (belichtet gelagert)	-2,4	+1,2	-0,5	+0,6	-1,6	+0,8	+0,3	-0,3
ΔS (belichtet gelagert)	+0,09	+0,06	+0,07	+0,05	+0,05	+0,05	+0,05	+0,07
ΔE (unbelichtet gelagert)	-0,5	+0,3	+0,2	-0,3	+0,3	+0,2	+0,1	-0,2
ΔS (unbelichtet gelagert)	+0,10	+0,06	+0,06	+0,06	+0,06	+0,06	+0,06	+0,07

Ansprüche

1. Lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, deren Emulsion wenigstens je eine Verbindung aus wenigstens zwei der nachfolgend aufgeführten Verbindungsklassen A, B, C und D in wirksamer Menge enthält:

A) Verbindungen der allgemeinen Formel:



worin

R₁ Wasserstoff; Alkyl mit bis zu 9 C-Atomen, das substituiert sein kann, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl oder einen Heterocyclus,

R₂ Wasserstoff; Alkyl, das substituiert oder unsubstituiert sein kann, Alkenyl, Aryl oder -NR₄R₅;

R₃ Wasserstoff oder eine bei der Entwicklung abspaltbare Gruppe

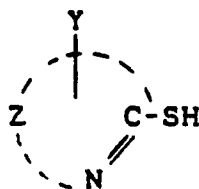
R₄, R₅ R₁, -COR₆, -CONHR₇ oder -COOR₈;

R₆ Alkyl oder Cycloalkyl mit bis zu 8 C-Atomen, das substituiert oder unsubstituiert sein kann,

R₇ Wasserstoff oder R₆;

R₈, R₉, R₁₀ Alkyl oder Cycloalkyl, das substituiert oder unsubstituiert sein kann, mit bis zu 8 C-Atomen; oder Aryl bedeuten;

B) Verbindungen der allgemeinen Formel

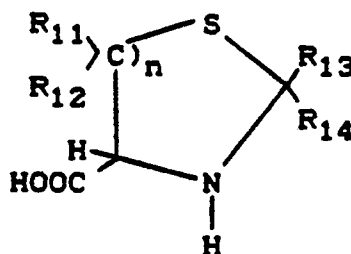


oder Tautomeren davon, worin

Z die zur Vervollständigung eines Oxazol-oder Oxazinringes erforderlichen Atome und

Y ein ankondensiertes aromatisches Ringsystem mit mindestens einem aromatischen Ring, das mit wenigstens einer sauren Gruppe substituiert ist, bedeuten;

C) Verbindungen der allgemeinen Formel



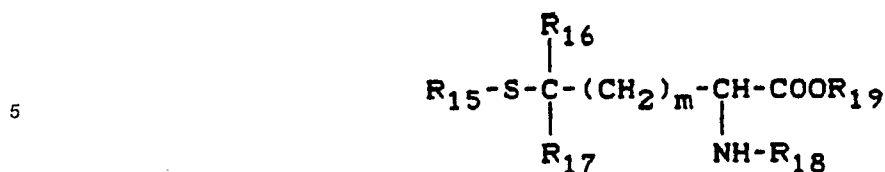
worin

R₁₁, R₁₂ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl,

R₁₃, R₁₄ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Cyclohexyl, Aryl, einen Heterocyclus, Carboxyl oder Carbonamido und

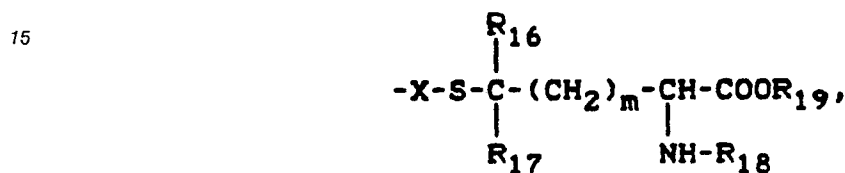
n 1 oder 2 bedeuten; und

D) Verbindungen der allgemeinen Formel



10 worin

R₁₅ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, das substituiert oder unsubstituiert sein kann, Allyl; Benzyl; eine Gruppe der Formeln -COR₂₀, -COOR₂₁ oder



20

R₁₆, R₁₇ Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl,

R₁₈ Wasserstoff, -COR₂₂, -CONHR₂₃;

25 R₁₉ Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl,

R₂₀, R₂₁, R₂₂ Alkyl oder Cycloalkyl mit bis zu 8 C-Atomen, das substituiert sein kann, Benzyl, Allyl oder Aryl,

R₂₃ Wasserstoff oder R₂₀

X eine direkte Bindung oder Alkylen mit bis zu 6 C-Atomen und
m 0 oder 1 bedeuten.

30 2. Lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, worin bei den Verbindungen A

R₁ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Hydroxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy oder Phenoxy substituiert, Phenyl, unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiert, Cyclohexyl, Benzyl, Pyridyl oder Furyl,

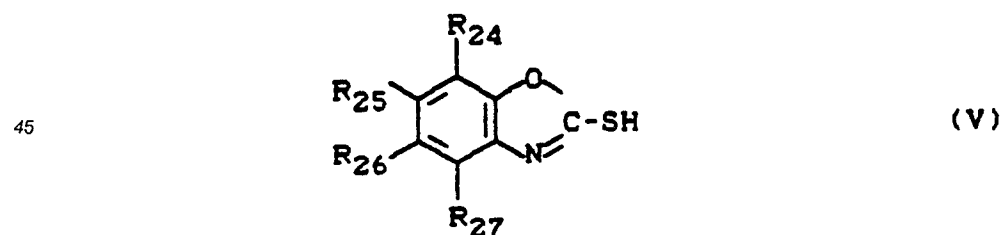
R₂ Wasserstoff, gegebenenfalls durch Carboxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder 1-Piperidino substituiertes C₁-C₄-Alkyl, Allyl, Phenyl oder -NR₄R₅,

35 R₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkylcarbonyl oder C₁-C₆-Alkoxycarbonyl,

R₄ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, Hydroxyethyl, C₁-C₄-Alkylaminocarbonyl, Cyclohexylaminocarbonyl, Sulfophenyl, Sulfophenylcarbonyl, Methylmercaptoacetyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl,

R₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkylcarbonyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl bedeuten;

40 die Verbindungen B der Formel



50

entsprechen, worin

R₂₄ bis R₂₇ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Alkyl bedeuten und wobei zwei der Substituenten R₂₄-R₂₇ zusammen den Rest zur Vervollständigung eines Ringes bedeuten können, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Substituenten R₂₄-R₂₇ einen sauren Substituenten enthält oder ein

55 saurer Substituent ist;

bei den Verbindungen C

R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl,

R₁₃ Wasserstoff oder Methyl,

R₁₄ Wasserstoff, Methyl, Furyl, Methylfuryl, Thienyl, Bromthienyl, Cyclohexyl, Phenyl, Carboxy oder Aminocarbonyl und

n 1 oder 2 bedeuten, und

bei den Verbindungen D

5 R₁₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Carboxy-C₁-C₄-alkyl, Allyl, C₃-C₄-Alkoxy-carbonyl, Benzyl

oder $X-S-CH_2-CH-COOH,$

|

NH₂

R₁₆ Wasserstoff,

15 R₁₇ Wasserstoff oder Methyl,

R₁₈ C₁-C₄-Alkylcarbonyl, Aminocarbonyl,

R₁₉ Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl,

X eine direkte Bindung oder C₂-C₄-Alkylen und

m 0 oder 1 bedeuten.

20 3. Lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß pro Mol Silberhalogenid 10⁻⁵ bis 10⁻² Mol der Verbindungsklasse A, 10⁻⁵ bis 10⁻² Mol der Verbindungsklasse B, 10⁻⁶ bis 10⁻³ Mol der Verbindungsklasse C und 10⁻⁶ bis 10⁻³ Mol der Verbindungsklasse D eingesetzt werden,

25 4. Lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger, wenigstens einer rotempfindlichen Schicht, der ein Blaugrünkuppler, wenigstens einer grünempfindlichen Schicht, der ein Purpurkuppler und wenigstens einer blauempfindlichen Schicht, der ein Gelbkuppler zugeordnet ist, ist.

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
P,X	EP-A-0 334 162 (KONICA CORP.) * Seite 5, Zeilen 39-46, besonders Zeile 44; Seite 6, Struktur formeln C,D; Seiten 9-12, Verbindungen C1-C4, besonders Verbindungen C3,C6,C7,C8,C10,C12; Seiten 14-15, Verbindungen D6,D8,D10,D12; Seite 15, Zeilen 32-40, besonders Zeilen 38-39 * ---	1-4	G 03 C 1/34
P,X	EP-A-0 337 370 (FUJI PHOTO FILM CO.) * Ansprüche 9-12 * ---	1,3-4	
Y	RESEARCH DISCLOSURE, Dezember 1978, Zeilen 22-31, Zusammenfassung Nr. 17643, Industrial Opportunities, Havant, Hampshire, GB; "Photographic silver halide emulsions, preparations, adderda, processing and systems" * Seite 24, Teil VI, "Antifoggants and stabilizers", besonders Teil VIB * ---	1-4	
Y	EP-A-0 157 322 (AGFA-GEVAERT) * Seite 3, Struktur formel I; Seite 8, Zeile 19 - Seite 9, Zeile 4 * ---	1-4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
Y	EP-A-0 234 392 (AGFA-GEVAERT) * Seite 5, Struktur formel II; Seite 9, Zeilen 21-32 * ---	1-4	G 03 C
Y	EP-A-0 317 886 (AGFA-GEVAERT) * Seite 2, Zeile 35 - Seite 3, Zeile 20; Seite 4, Verbindungen II und VIII; Seite 14, Zeilen 7-20 * ---	1-4	
A	DE-A-3 438 249 (FUJI PHOTO FILM CO.) * Seite 2, Struktur formel I; Seite 35, Zeilen 20-37 * --- -/-	1-4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17-01-1990	Prüfer BOLGER W.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	US-A-4 145 218 (T. HABU et al.) * Spalte 2, Struktur formel I; Spalte 5, Zeile 57 - Spalte 6, Zeile 5 *	1-4	
A	US-A-4 243 748 (G. ELSNER et al.) * Spalte 1, Zeile 54 - Spalte 2, Zeile 12 *	1-4	
A	US-A-4 210 714 (H. ODENWÄLDER et al.) * Zusammenfassung; Spalte 3, Zeilen 55-68 *	1-4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17-01-1990	Prüfer BOLGER W.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			