



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

## (12) PATENTSCHRIFT A5

(11)

616 762

(21) Gesuchsnummer: 6863/75

(73) Inhaber:  
Konishiroku Photo Industry Co., Ltd.,  
Chuo-ku/Tokyo (JP)

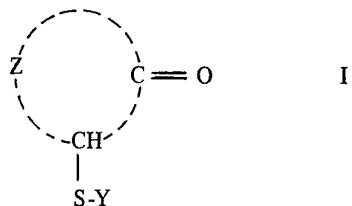
(22) Anmeldungsdatum: 28.05.1975

(72) Erfinder:  
Mitsuto Fujiwhara, Hino-shi/Tokyo (JP)  
Takaya Endo, Hino-shi/Tokyo (JP)  
Ryosuke Satoh, Hino-shi/Tokyo (JP)

(24) Patent erteilt: 15.04.1980

(74) Vertreter:  
A. Braun, Basel(45) Patentschrift  
veröffentlicht: 15.04.1980(54) **Lichtempfindliches farbphotographisches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial und Verwendung desselben.**

(57) Das lichtempfindliche farbphotographische Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial enthält ein photographisches Härtungsmittel und eine Verbindung der Formel:

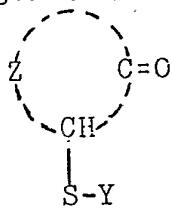


worin Y und Z die im Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

Durch die Verwendung von Verbindungen der Formel I werden die Farbreinheit und das Korn verbessert. Die Aufzeichnungsmaterialien haben bei Behandlung bei höheren Temperaturen bessere Härtungseigenschaften.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Lichtempfindliches farbphotographisches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es neben einem photographischen Härtungsmittel eine Verbindung der Formel:



I

enthält, worin Z die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten, ungesättigten oder gesättigten alicyclischen oder heterocyclischen Rings erforderlichen Atome bedeutet und Y einen Rest darstellt, der zusammen mit dem Schwefelatom bei der Abspaltung der Thioäthergruppe eine entwicklungshemmende Wirkung aufweisende Verbindung liefert.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Z die zur Vervollständigung eines gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls durch mindestens eine Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Acyl-, Alkoxy carbonyl-, Cyano-, Nitro-, Sulfonamido- und/oder Acylaminogruppe und/oder mindestens ein Halogenatom und/oder mindestens eine Gruppe der Formel -S-Y substituierten und gegebenenfalls anellierte

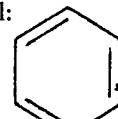
Ringe aufweisenden, 5-, 6- oder 7gliedrigen alicyclischen oder heterocyclischen Rings mit einem Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom erforderlichen Atome darstellt.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Z die zur Vervollständigung eines Cyclopentanon-, Cyclohexanon-, Cyclohexenon-, 2-, 3- oder 4-Piperidon-, 5- bis 7gliedrigen Lactam-, Pyrrolidon-, Hydantoin-, Thiohydantoin-, Indanon-, Benzocyclohexenon-, Benzoxy cycloheptenon- oder Oxyindolrings erforderlichen Atome darstellt.

4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Y einen Rest bedeutet, der eine Arylmercapto-, heterocyclisch substituierte Mercapto- oder Thioglykolsäureverbindung oder Cystein oder Glutathion zu bilden vermag.

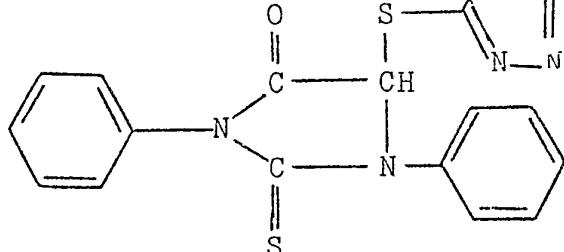
5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Y einen Rest darstellt, der 1-Phenyl-2-mercaptop tetrazol, 1-Nitrophenyl-5-mercaptop tetrazol, 1-Naphthyl-5-mercaptop tetrazol, 2-Mercaptotiazol, Mercaptobenzothiazol, Mercaptonephthothiazol, Mercaptooxadiazol, Mercaptopiperidin, 2-Mercaptotriadiazoltriazin, Mercaptotriazin, Mercaptobenzol, 1-Mercapto-2-benzoësäure, 1-Mercapto-2-nitrobenzol oder 1-Mercapto-3-heptadecanoylaminobenzol bildet.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Verbindung der Formel I eine Verbindung der Formel:

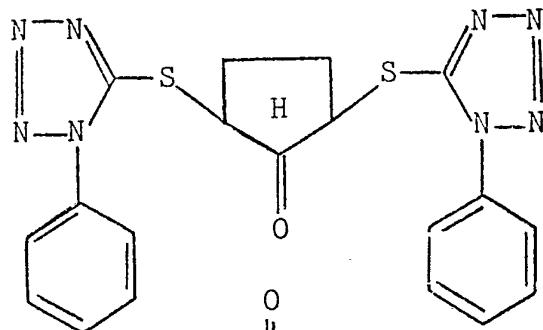


30

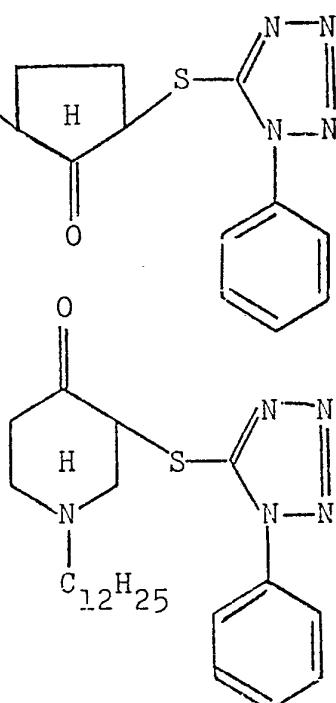
D-1

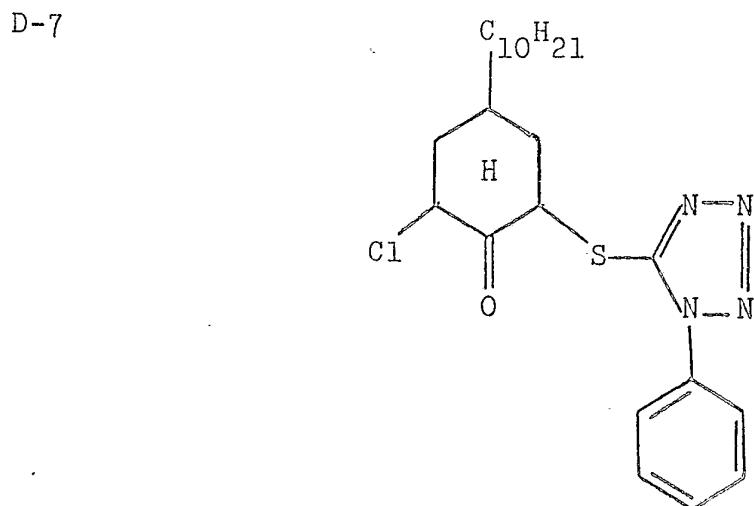
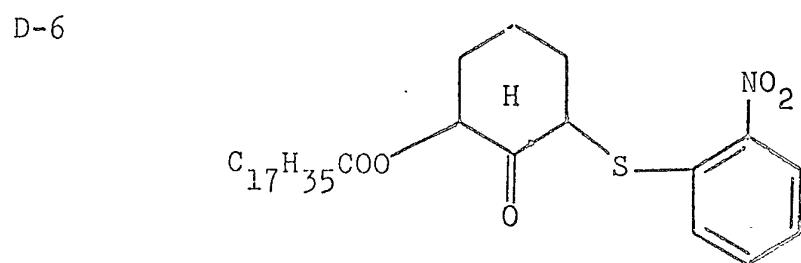
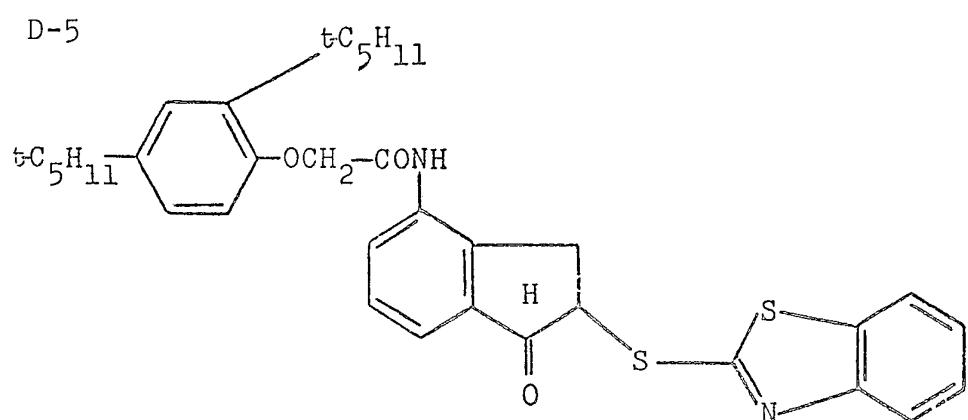
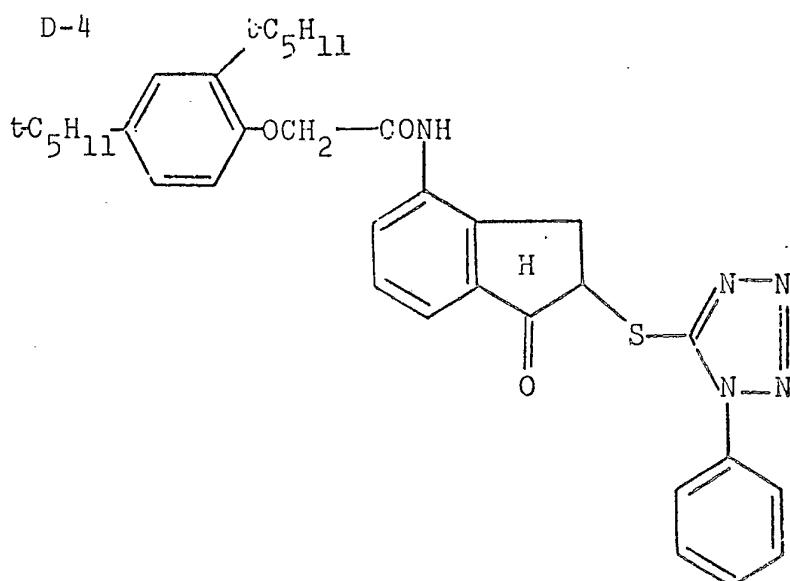


D-2

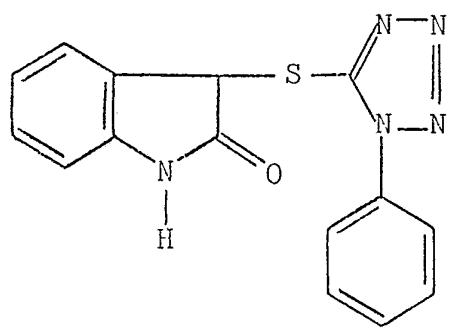


D-3

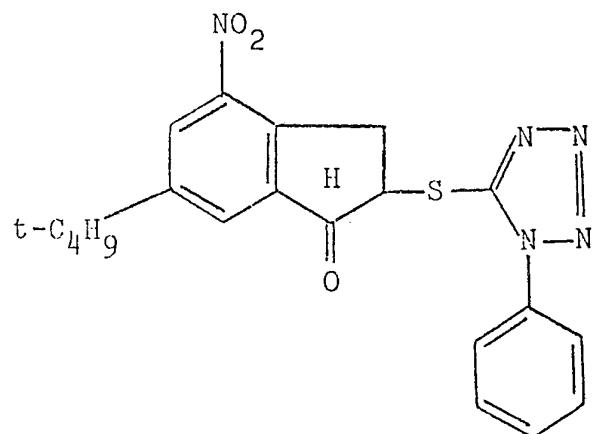




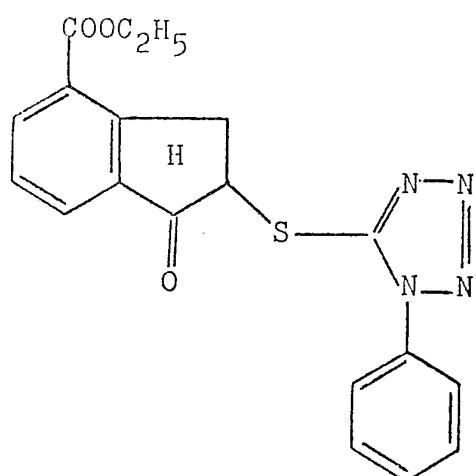
D-8



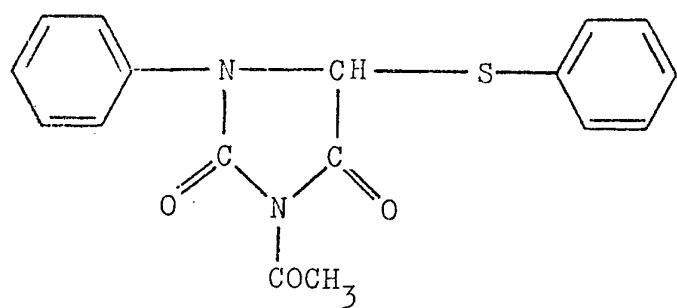
D-9



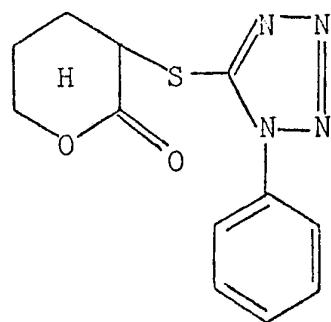
D-10



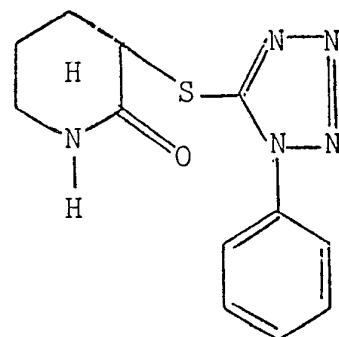
D-11



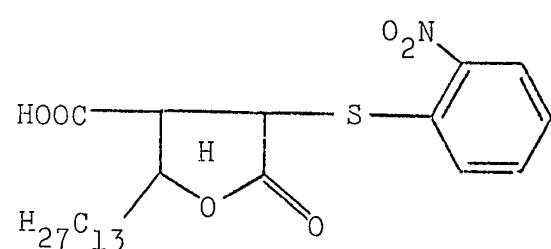
D-12



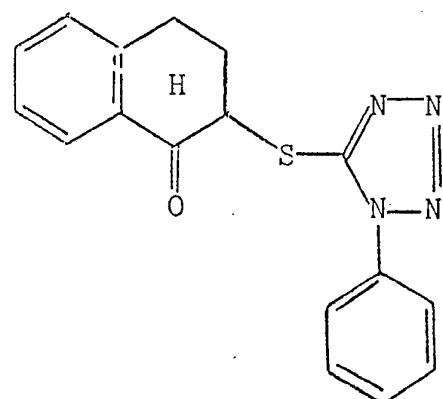
D-13



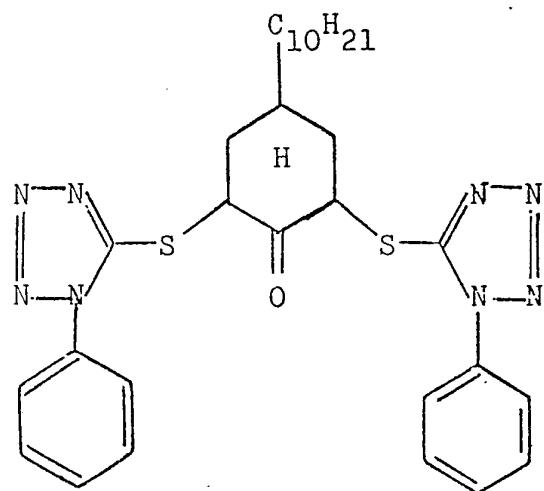
D-14



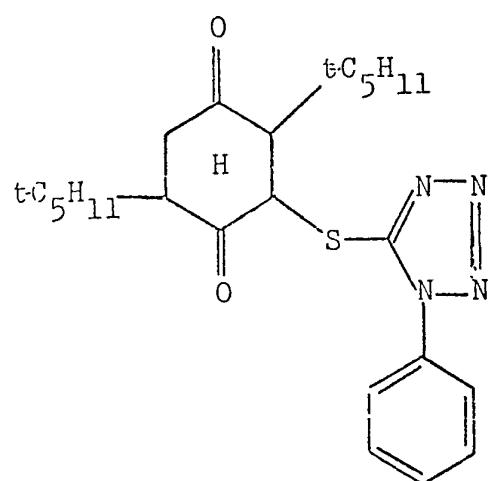
D-15



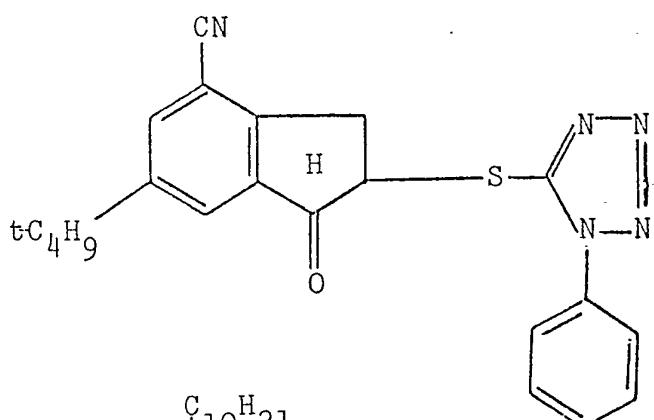
D-16



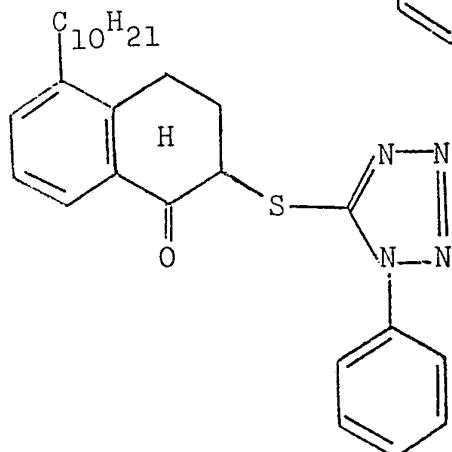
D-17



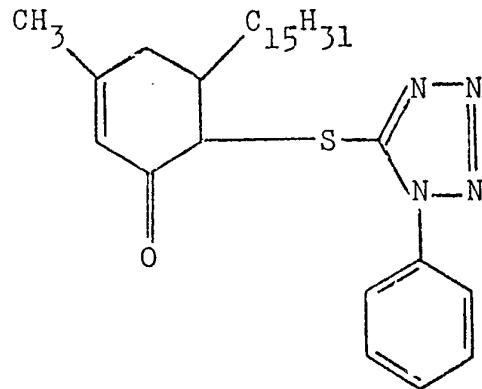
D-18



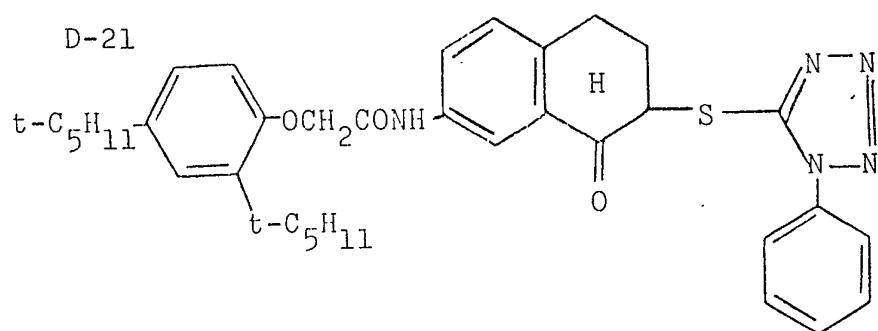
D-19



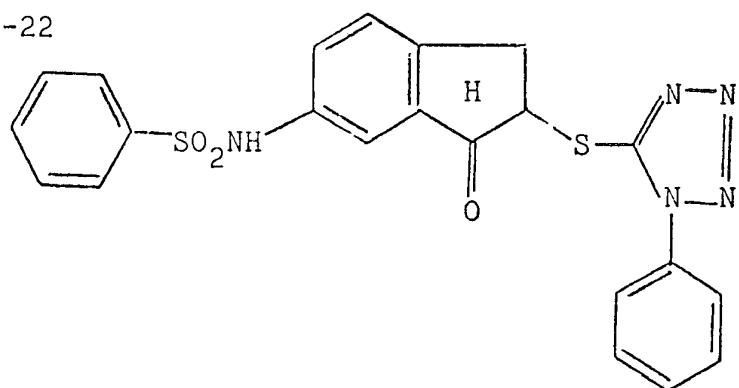
D-20



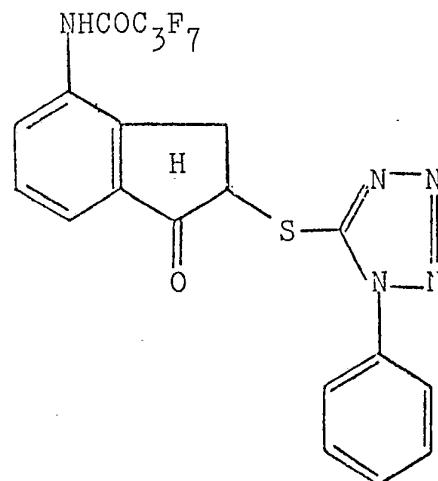
D-21



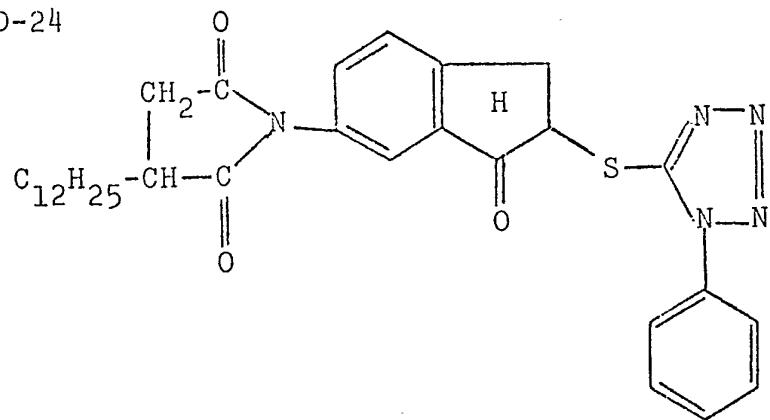
D-22



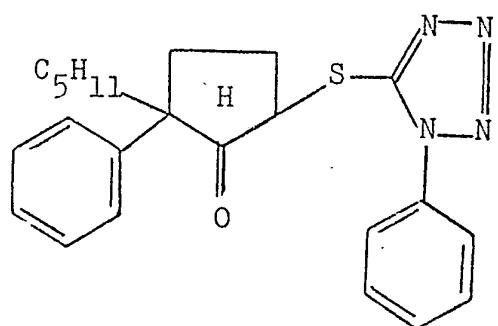
D-23



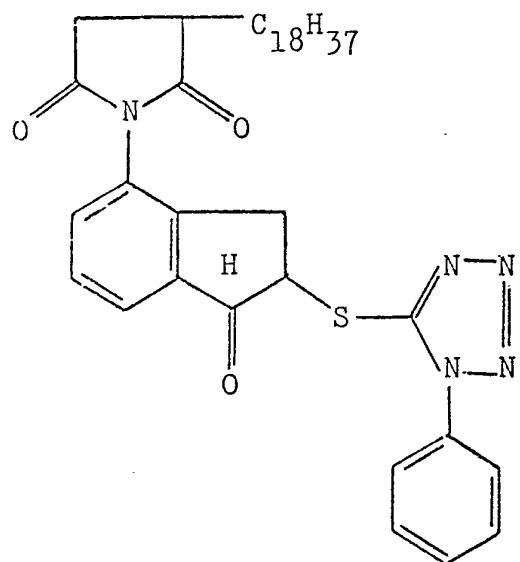
D-24



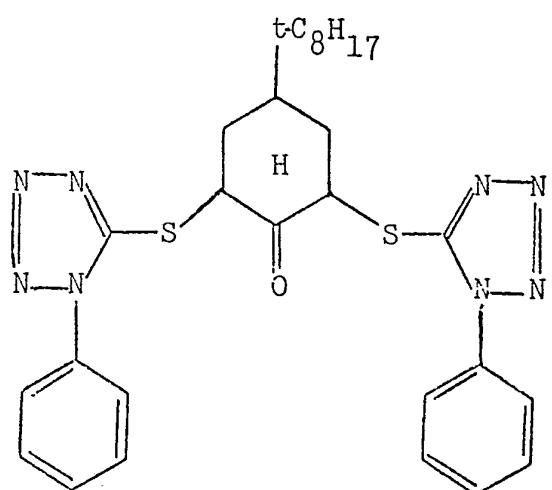
D-25



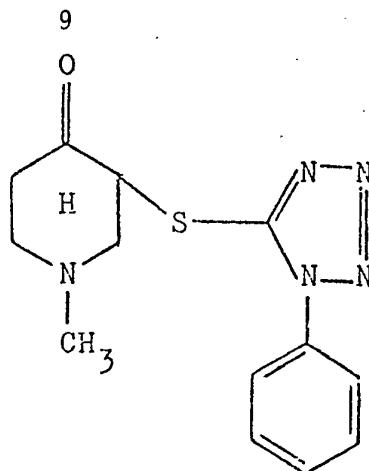
D-26



D-27

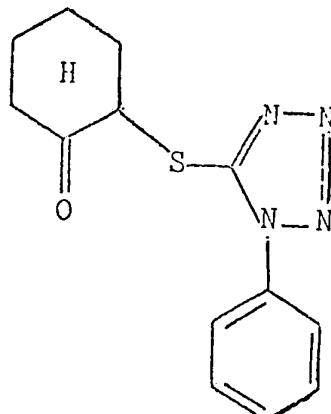


D-28



und/oder

D-29



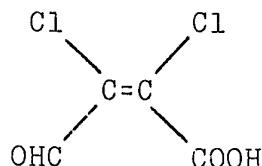
enthält.

7. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Härtungsmittel vom Aldehyd-, Aziridin-, Isoxazol-, Epoxy-, Vinylsulfon-, Acryloyl-, Carbodiimid-, Maleinimid-, Acetylen-, Methansulfonat-, Muco-

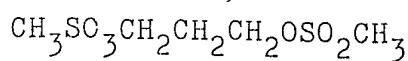
halogensäure- oder Triazintyp enthält.

35 8. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es als Härtungsmittel eine Verbindung der Formel:

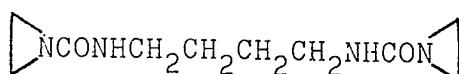
H - 5



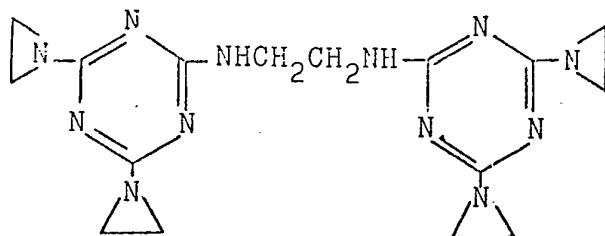
H - 11

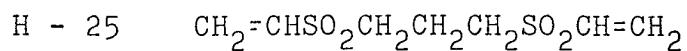
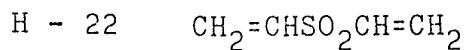
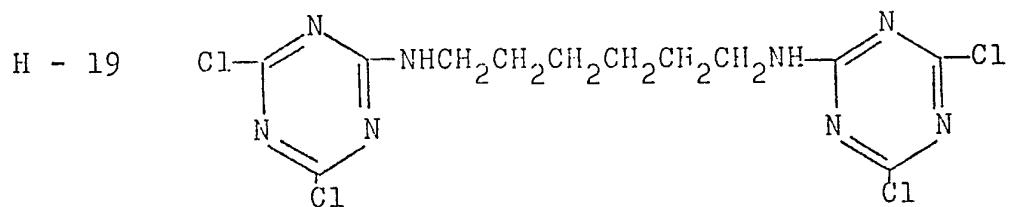
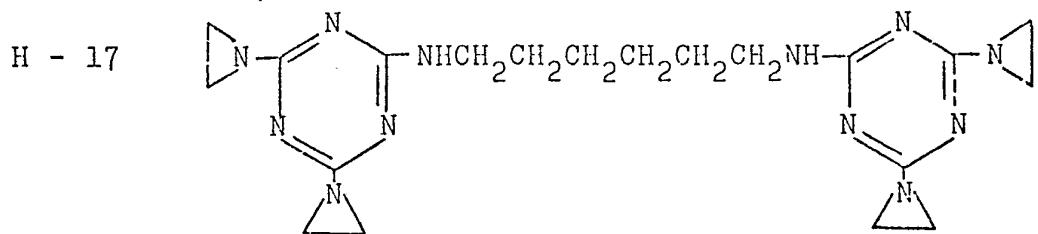


H - 14

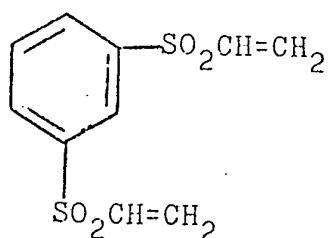


H - 16



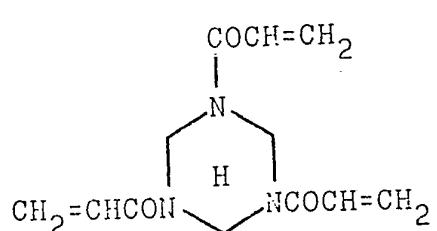


H - 26



und/oder

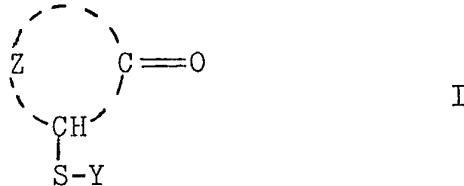
H - 39



enthält.

9. Verwendung eines lichtempfindlichen farbphotographischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterials nach Anspruch 1 zum Entwickeln.
10. Verwendung nach Anspruch 9 des Aufzeichnungsmaterials nach Anspruch 2 oder 3.
11. Verwendung nach Anspruch 9 des Aufzeichnungsmaterials nach Anspruch 4.
12. Verwendung nach Anspruch 9 des Aufzeichnungsmaterials nach Anspruch 5.
13. Verwendung nach Anspruch 9 des Aufzeichnungsmaterials nach Anspruch 6.
14. Verwendung nach Anspruch 9 des Aufzeichnungsmaterials nach Anspruch 7.
15. Verwendung nach Anspruch 9 des Aufzeichnungsmaterials nach Anspruch 8.

Die Erfindung betrifft ein lichtempfindliches farbphotographisches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial und dessen Verwendung zum Entwickeln. Das erfindungsgemäße lichtempfindliche farbphotographische Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial enthält neben einem photographischen Härtungsmittel eine Verbindung der Formel:



worin Z die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten, ungesättigten oder gesättigten alicyclischen oder heterocyclischen Rings erforderlichen Atome bedeutet und Y einen Rest darstellt, der zusammen mit dem Schwefelatom bei der Abspaltung der Thioäthergruppe eine eine entwicklungs-hemmende Wirkung aufweisende Verbindung liefert.

Allgemein gesagt, besteht ein lichtempfindliches farbphotographisches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial aus mehreren Schichten, von denen eine blauempfindlich, eine grünempfindlich und eine rotempfindlich ist. Neben diesen drei Hauptschichten können farbphotographische Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien auch noch weitere Schichten, wie Zwischenschichten, Schutzschichten, Gelbfilterschichten und dergleichen, enthalten. Ferner gibt es auch noch lichtempfindliche farbphotographische Aufzeichnungsmaterialien aus mehreren Schichten, in denen die genannten drei Hauptschichten ihrerseits aus mehreren Schichten bestehen.

Diese lichtempfindlichen farbphotographischen Aufzeichnungsmaterialien werden in der Regel nach der Belichtung mit Hilfe einer Äthylendiaminfarbtentwicklerverbindung enthaltenden Farbtentwicklers entwickelt und dann zur Gewinnung eines Farbbildes nachbehandelt, z. B. entsilbert und fixiert. Diese Behandlungen, nämlich die Entwicklung, die Entsilberung und die Fixierung, werden in grossem Massstab in farbphotographischen Laboratorien durchgeführt. Um deren Ausstoss erhöhen zu können, müssen die geschilderten Behandlungen sehr rasch durchgeführt werden.

Zur Erhöhung der Geschwindigkeit der Farbentwicklung gibt es mindestens zwei verschiedene Methoden. Die eine Methode besteht in einer Verkürzung der Behandlungsdauer durch Erhöhung der Temperatur, die andere Methode besteht in einer Verringerung der Behandlungsschritte. Derzeit sind auch Bestrebungen im Gange, die beiden Methoden einerseits zu beschleunigen und andererseits dies ohne Umweltverschmutzung zu ermöglichen. Da die Behandlung bei höherer

Temperatur durchgeführt wird, wird ein lichtempfindliches farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial, nämlich ein Emulsionsfilm, mit extrem verbesserten Härtungseigenschaften zur Gewährleistung einer Beständigkeit gegen die Hochtemperaturbehandlung benötigt. Das Bindemittel für die Emulsionsschicht eines lichtempfindlichen farbphotographischen Aufzeichnungsmaterials besteht vornehmlich aus Gelatine, die ein extrem gutes Härtungsmittel benötigt. Beispiele für geeignete Härtungsmittel sind Härtungsmittel vom Aldehydtyp, Aziridintyp, Isoxazoltyp, Epoxytyp und Vinylsulfontyp. Diese Härtungsmittel stellen jedoch so extrem aktive Verbindungen dar, dass sie oftmals die photographischen Eigenschaften durch Reaktion mit sonstigen Gelatinezusätzen und durch zu starke Härtung der Gelatine beeinträchtigen. Insbesondere bei farbphotographischen Aufzeichnungsmaterialien vom Ekta-Typ sind in der Gelatineemulsion grosse Mengen an Kupplern enthalten. Diese Kuppler reagieren mit den Härtungsmitteln sehr rasch unter Beeinträchtigung der photographischen Eigenschaften des photographischen Aufzeichnungsmaterials. Dies wurde bisher als entscheidender Nachteil angesehen. Um nun diesem Nachteil zu begegnen, wurde bereits versucht, mit einem ein Aldehydhärtungsmittel enthaltenden Behandlungsbad, insbesondere einem Vorhärtungsbad, zu arbeiten, da sich hierdurch die Menge an in dem lichtempfindlichen farbphotographischen Aufzeichnungsmaterial benötigten Härtungsmittel stark senken lässt. Weiterhin wurden bereits Aldehydhärtungsmittel ausprobiert, die nicht ohne weiteres mit dem Kuppler reagieren.

Zur Erhöhung der Farbreinheit und zur Verbesserung des Korns lichtempfindlicher farbphotographischer Aufzeichnungsmaterialien ist es auch bereits bekannt, Entwicklungsinhibitoren entbindende Kuppler (im folgenden als EIE-Kuppler bezeichnet) (vgl. US-PS 314 806) oder Verbindungen, die unter Bildung von Farbstoffen Entwicklungsinhibitoren freigeben (im folgenden als EIE-Materialien bezeichnet) zu verwenden. Die EIE-Kuppler und die EIE-Materialien (im folgenden zusammen als EIE-Verbindungen bezeichnet) stellen einigermassen instabile Verbindungen dar, da sie Reste aufweisen, die mit den Oxidationsprodukten des Entwicklers reagierende Entwicklungsinhibitoren im aktiven Zentrum bilden. Insbesondere dann, wenn diese Verbindungen zusammen mit den genannten Härtungsmitteln verwendet werden, sind die bekannten EIE-Verbindungen sehr aktiv, da sie auf einmal Inhibitoren freigeben und eine extreme Desensibilisierung herbeiführen. Folglich bereitet es erhebliche Schwierigkeiten, lichtempfindliche farbphotographische Aufzeichnungsmaterialien (in geeigneter Weise) zu härteten, so dass gegen eine Schnellentwicklung derzeit grösste Bedenken bestehen.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, dass man beim Einverleiben von EIE-Verbindungen der Formel I und von photographischen Härtungsmitteln in lichtempfindliche farbphotographische Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien vom Ekta-Typ die Farbreinheit und das Korn verbessern kann und lichtempfindliche farbphotographische Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien erhält, die bei Behandlung bei höheren Temperaturen bessere Härtungseigenschaften aufweisen.

Bei den EIE-Verbindungen der Formel I handelt es sich um Verbindungen, die mit dem Oxidationsprodukt des jeweiligen Entwicklers reagieren und einen Entwicklungsinhibitor freigeben, dabei aber praktisch keinen Farbstoff und dergleichen (wie die EIE-Materialien) bilden. Diese Verbindungen sind im Vergleich zu den bekannten EIE-Verbindungen extrem stabil und reagieren bei gleichzeitiger Verwendung mit photographischen Härtungsmitteln mit diesen nicht, so dass sie in höchst vorteilhafter Weise die photographischen Eigenschaften der sie enthaltenden lichtempfindlichen farbphotographischen Aufzeichnungsmaterialien nicht beeinträchtigen.

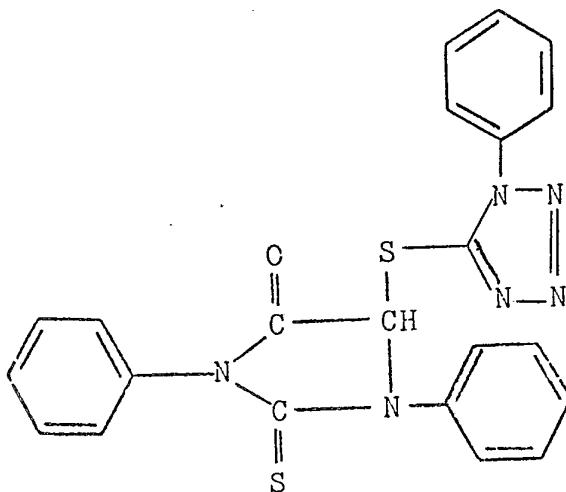
In den Verbindungen der Formel I kann das Symbol Z beispielsweise diejenigen Atome bzw. diejenige Atomgruppe bedeuten, die zur Vervollständigung eines jeweils 5-, 6- oder 7gliedrigen alicyclischen oder Sauerstoff, Stickstoff und/oder Schwefel enthaltenden heterocyclischen Rings erforderlich sind bzw. ist. Sowohl die alicyclischen als auch die heterocyclischen Ringe können gesättigt oder ungesättigt sein und beispielsweise Cyclopentanon-, Cyclohexanon-, Cyclohexenon-, Piperidon- (beispielsweise 2-, 3- und 4-Piperidon-), Lacton- (beispielsweise 4- bis 7gliedrige Lacton-), Lactam- (Pyrrolidon-) sowie Hydantoin- oder Thiohydantoinringe sein. Die alicyclischen oder heterocyclischen Ringe können ferner durch mindestens einen Substituenten, z. B. einen Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyl-, Alkoxy carbonyl-, Nitril-, Nitro-, Sulfamido- oder Acylaminorest, ein Halogenatom oder einen -S-Y-Rest, substituiert sein. Ferner können sie an geeigneter Stelle kondensierte Ringsysteme, wie Indanon-, Benzcyclohexenon-, Benzcycloheptenon- oder Oxyindolsysteme, bilden. Ferner können diese alicyclischen oder heterocyclischen Ringe mehr als einen -S-Y-Rest (mit Y in der angegebenen Bedeutung) neben dem Carbo-

20 nylrest aufweisen.

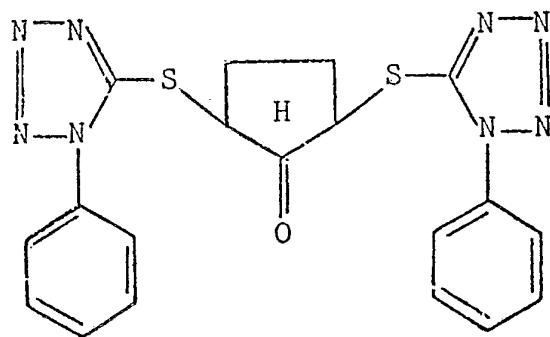
Beispiele von entwicklungshemmenden Verbindungen, die der Rest Y zusammen mit dem Schwefelatom bei der Abspaltung der Thiäthergruppe liefert, sind beispielsweise Arylmercaptoverbindungen, heterocyclische Mercaptoverbindungen, Thioglykolsäureverbindungen, Cystein oder Glutathion. Beispiele von Mercaptoverbindungen sind heterocyclische Mercaptoverbindungen, wie Mercaptotetrazolverbindungen, insbesondere 1-Phenyl-2-mercaptop tetrazol, 1-Nitrophenyl-5-mercaptop tetrazol und 1-Naphthyl-5-mercaptop tetrazol, Mercaptothiazolzolverbindungen, insbesondere 2-Mercaptobenzthiazol und Mercaptanaphthothiazol, Mercapto/Oxadiazolzolverbindungen, Mercaptopiperidinverbindungen, Mercaptothiadiazolzerverbindungen, insbesondere 2-Mercaptothiadiazoltriazin, Mercaptotriazinverbindungen, Mercaptotriazolverbindungen oder Mercaptobenzolzerverbindungen, insbesondere 1-Mercapto-2-benzosäure, 1-Mercapto-2-nitrobenzol und 1-Mercapto-3-heptadecanoylaminobenzol.

20 Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:

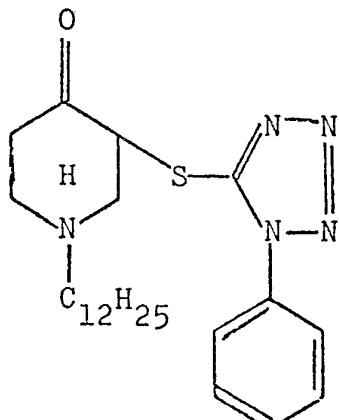
D-1

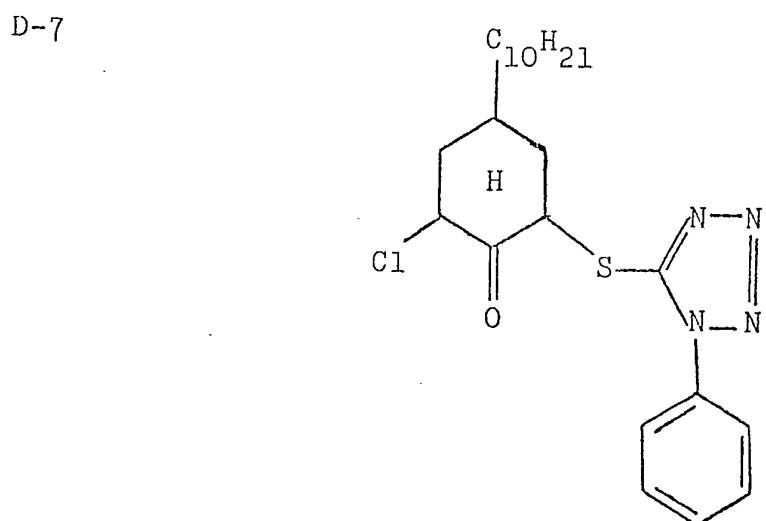
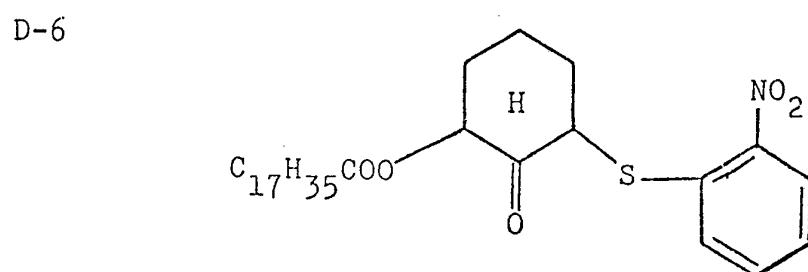
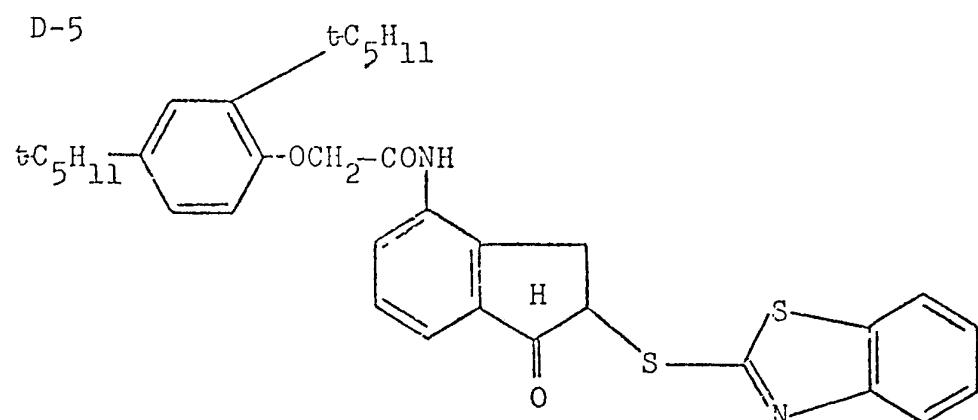
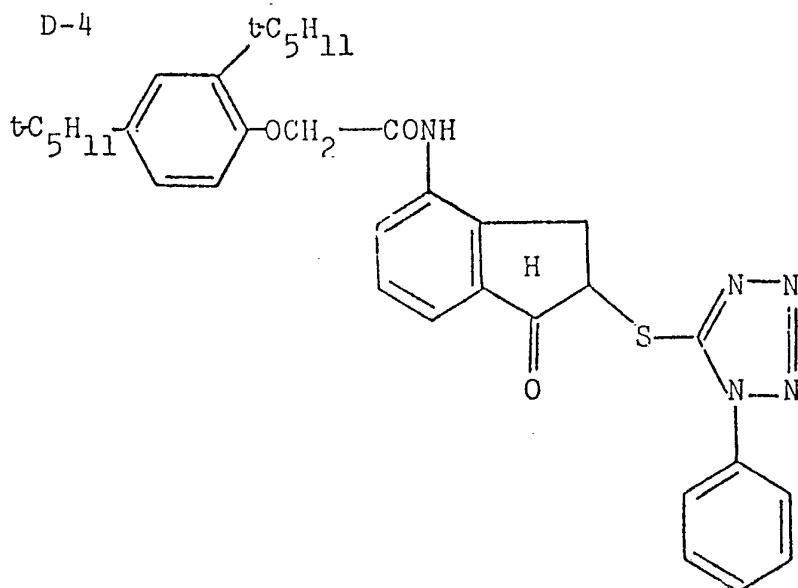


D-2

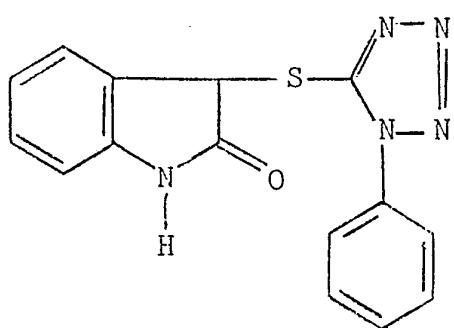


D-3

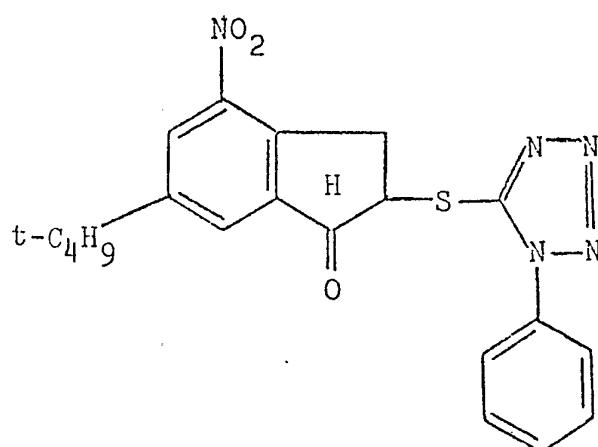




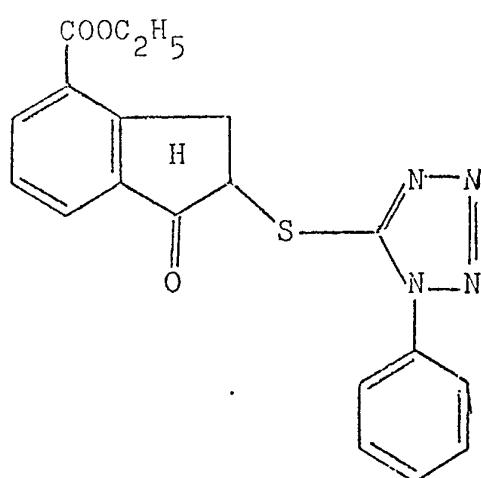
D-8



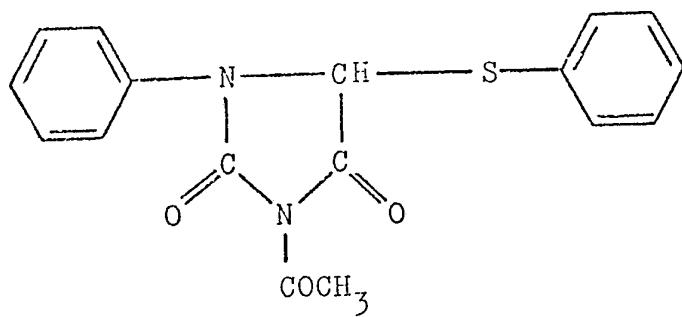
D-9



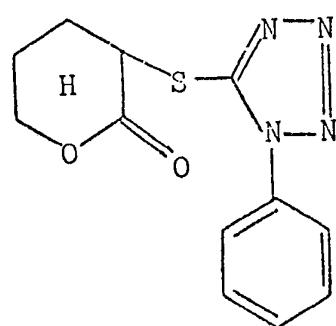
D-10



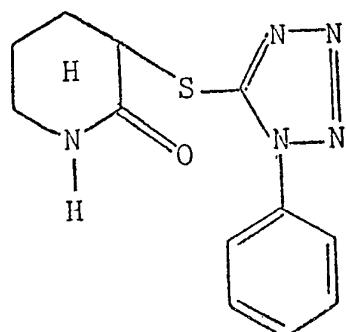
D-11



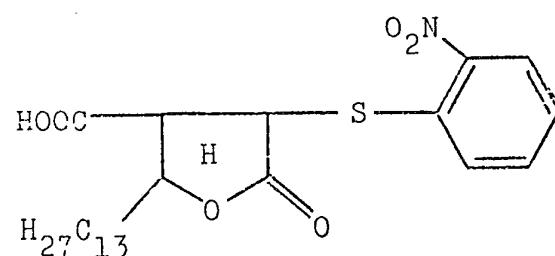
D-12



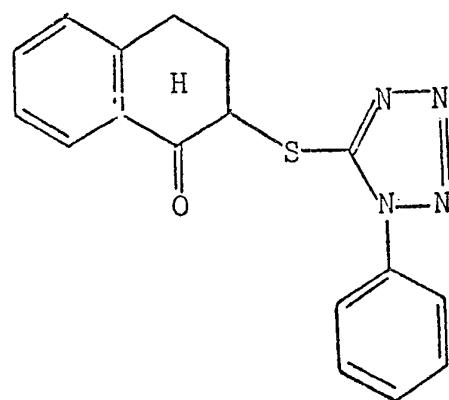
D-13



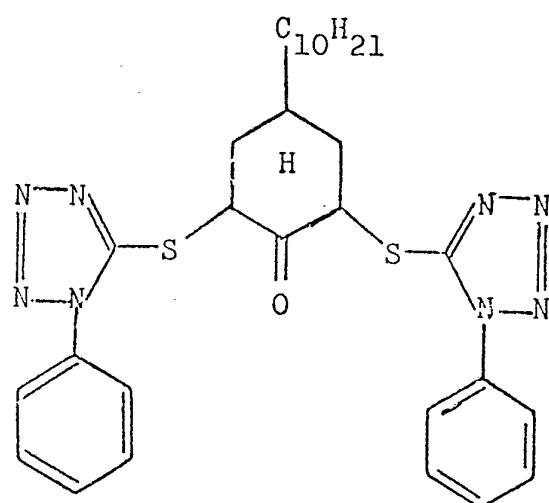
D-14



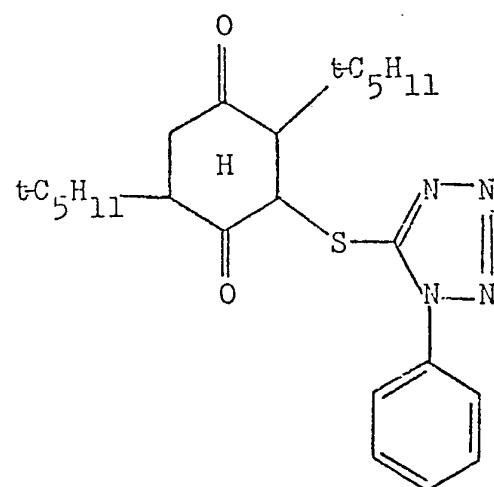
D-15



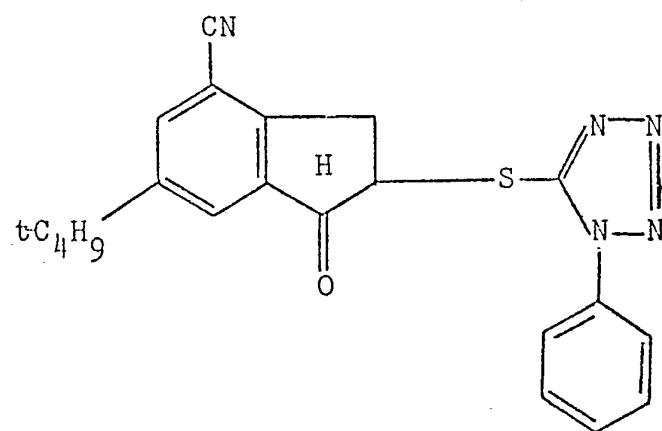
D-16



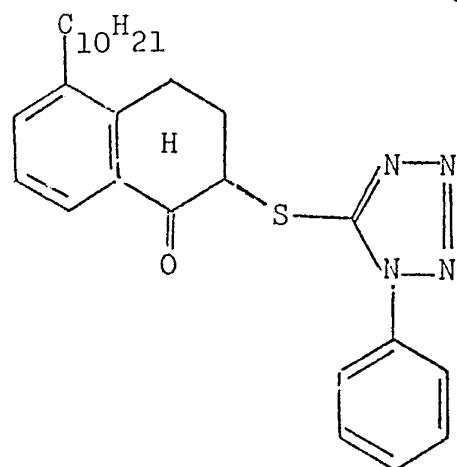
D-17



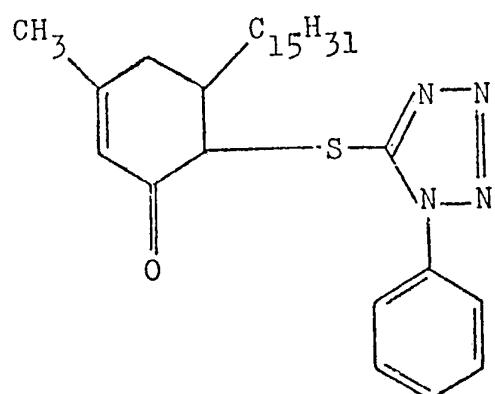
D-18



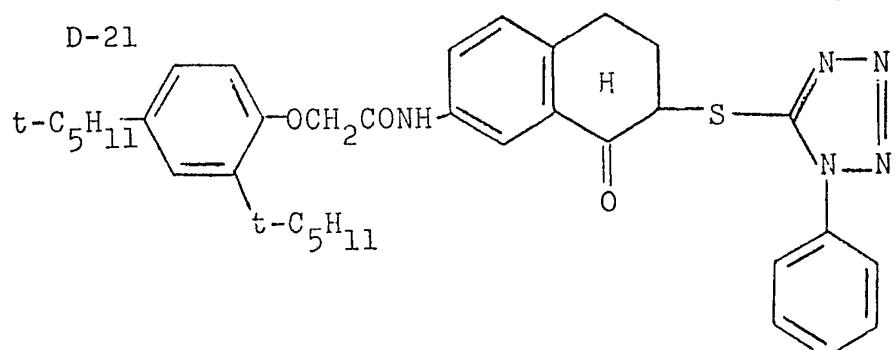
D-19



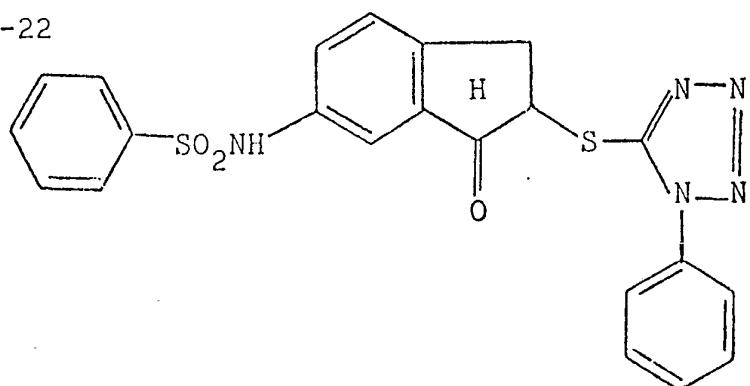
D-20



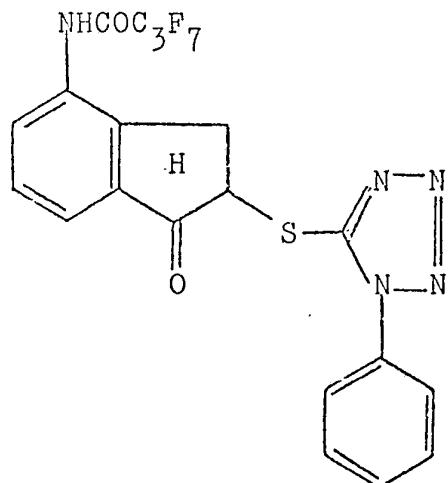
D-21



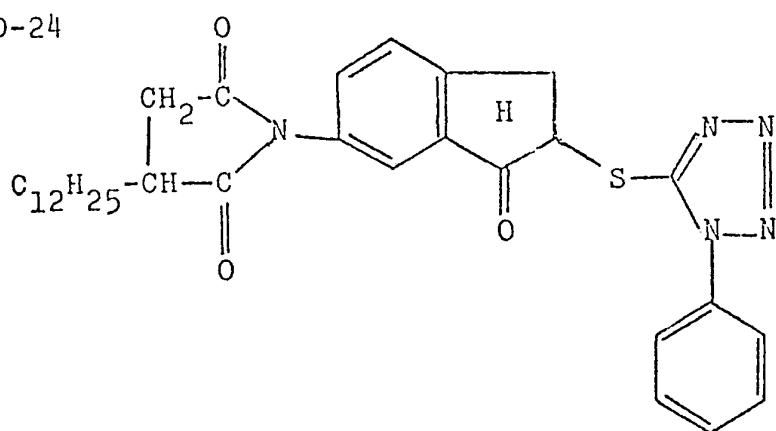
D-22



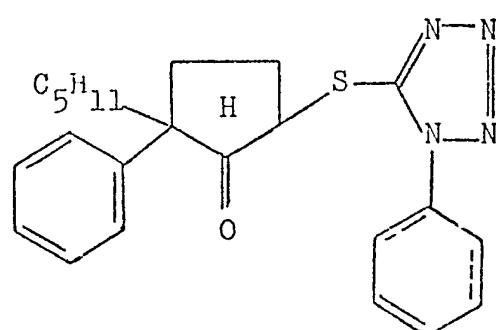
D-23



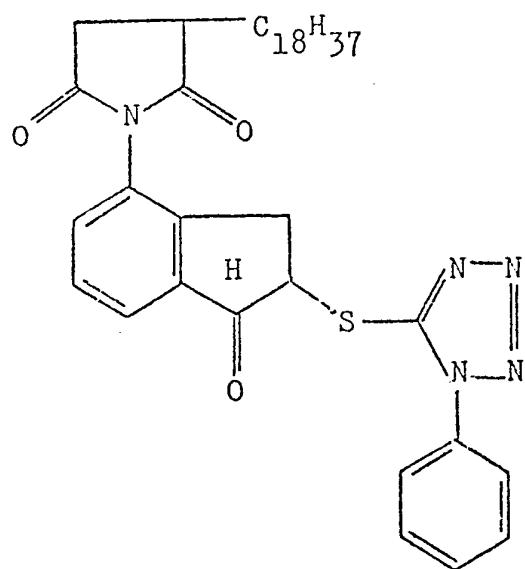
D-24



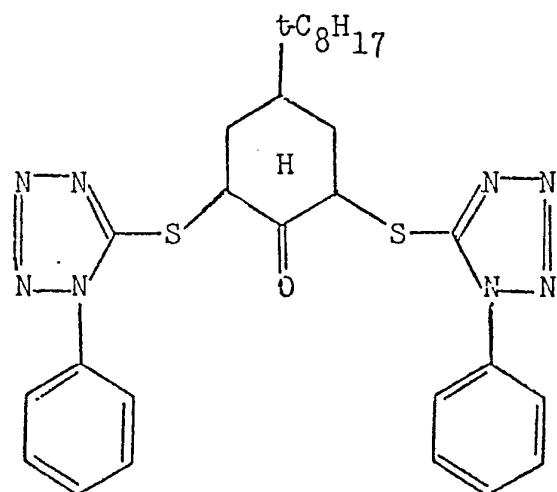
D-25



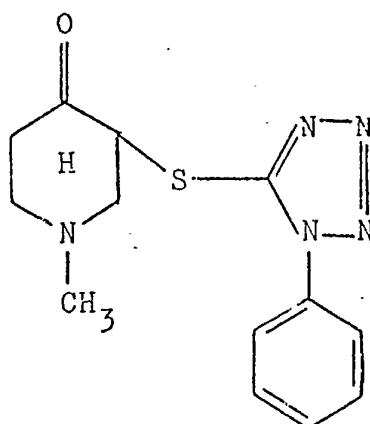
D-26



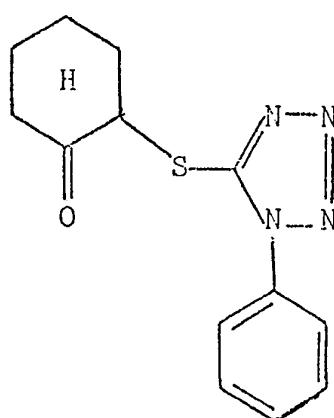
D-27



D-28



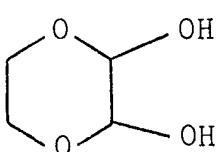
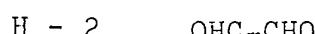
D-29



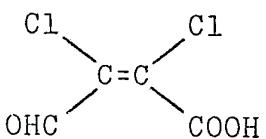
In Kombination mit der EIE-Verbindung der Formel I können als Härtungsmittel übliche photographische Härtungsmittel, wie Aldehydhärter, Aziridinhärter (vgl. PB-Report 19921, US-PS 2 950 197, 2 964 404, 2 983 611, 3 271 175 und japanische Patentanmeldung 46/40898), Isoxazolhärter (vgl. US-PS 3 316 095), Epoxyhärter (vgl. beispielsweise US-PS 3 047 394, DE-PS 1 085 663, GB-PS 1 033 518, japanische Patentanmeldung 48/35495), Vinylsulfonhärter (beispielsweise PB-Report 19920, DE-PS 1 100 942, GB-PS 1 251 091, japanische Patentanmeldung 45/54236, 48/110 990, 48/115 745, US-PS 3 539 644 und 3 490 911), Acryloylhärter (beispielsweise japanische Patentanmeldung 48/27 949, US-PS 3 640 720), Carbodiimidhärter (beispielsweise US-PS 2 938 892, japanische Patentanmeldung 46/38 715, 49/15 095), Maleinsäureimidhärter (vgl. US-PS 2 992 109 und 3 232 763), Acetylenhärter (beispielsweise DE-PS

- 2 130 483), Methansulfonathärter (beispielsweise US-PS 40 2 726 162 und 2 816 125), Mucohalogensäurehärter (beispielsweise US-PS 3 110 597 und japanische Patentanmeldung 48/30 948), hochmolekulare Härter (beispielsweise US-PS 3 058 827, GB-PS 822 061, 1 049 083, 1 202 052 und 1 230 354), Triazinhärter (beispielsweise US-PS 3 288 775 und japanische 45 Patentanmeldung 48/108 497), verwendet werden. Bevorzugte Härtungsmittel in Kombination mit den EIE-Verbindungen der Formel I sind die in der US-PS 2 726 162, der japanischen Patentanmeldung 48/30 948, dem PB-Report 19921, der japanischen Patentanmeldung 46/40 898, 48/108 497, 45/54 236, 50 45/10 996, 45/110 996, 48/115 745, dem PB-Report 19 920, der japanischen Patentanmeldung 48/27 949 und 49-15 096 sowie der GB-PS 1 251 091 beschriebenen Härtungsmittel.

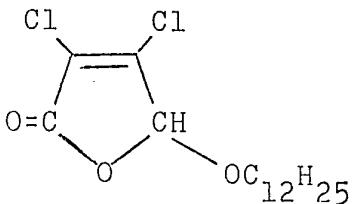
Geeignete Härtungsmittel sind beispielsweise:



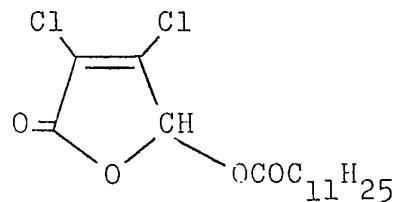
H - 5



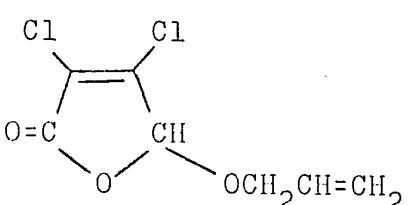
H - 6



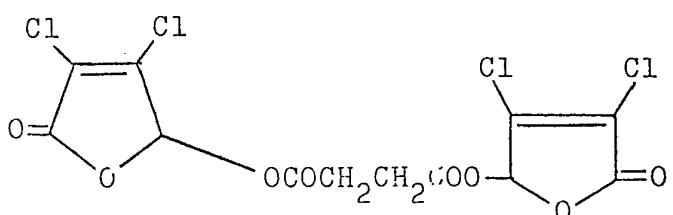
H - 7



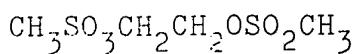
H - 8



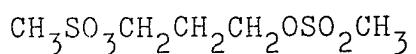
H - 9



H - 10



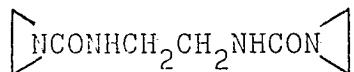
H - 11



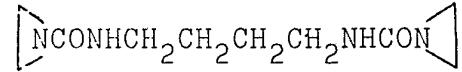
H - 12



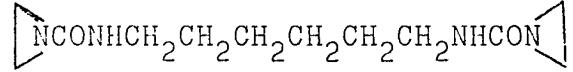
H - 13



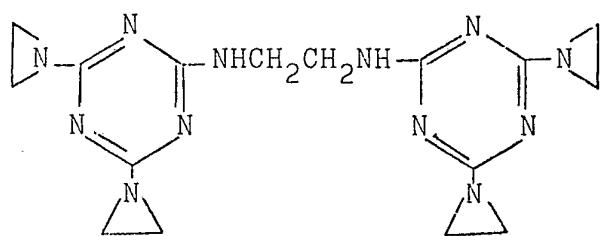
H - 14



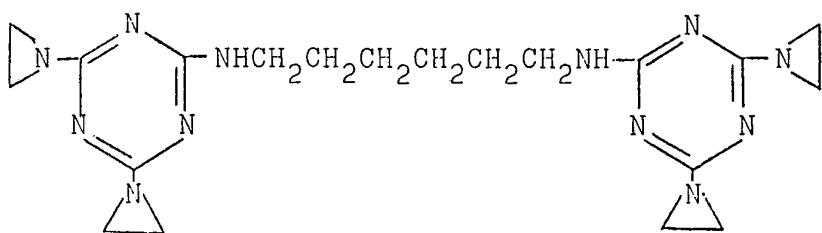
H - 15



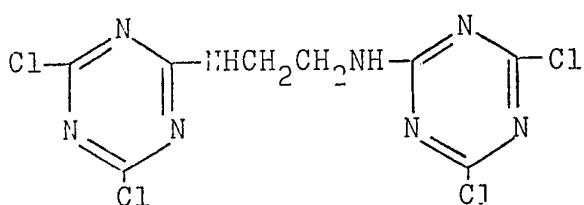
H - 16



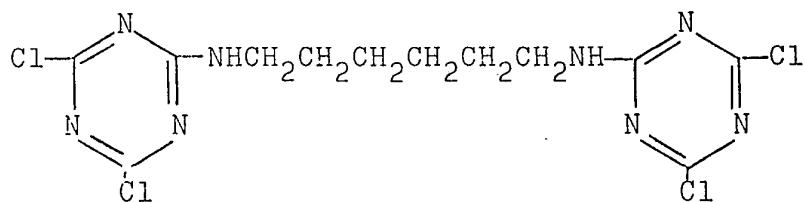
H - 17



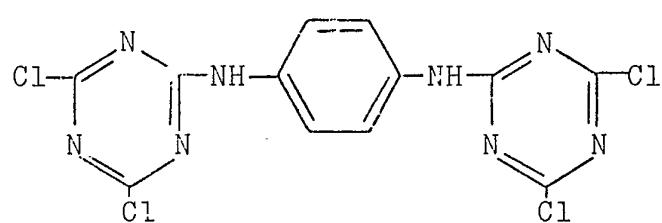
H - 18



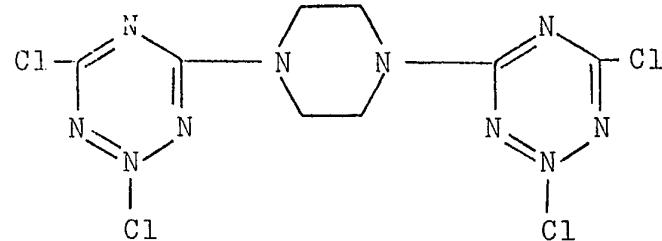
H - 19

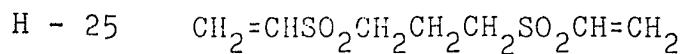
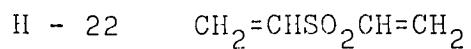


H - 20

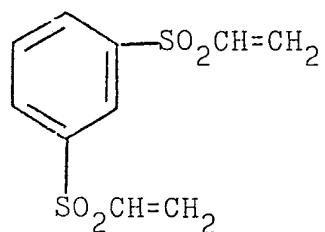


H - 21

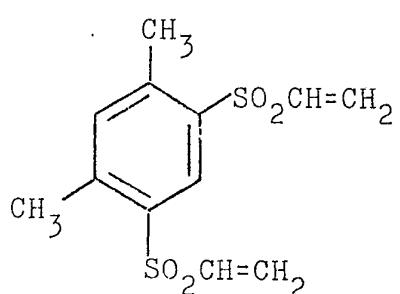




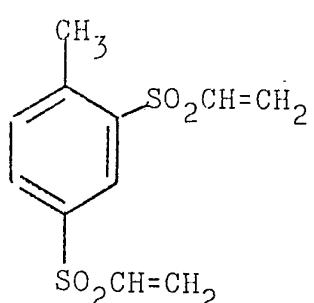
H - 26



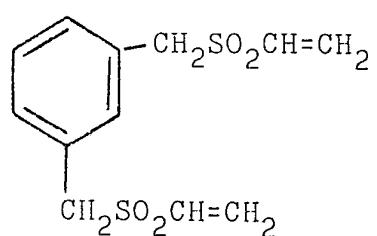
H - 27



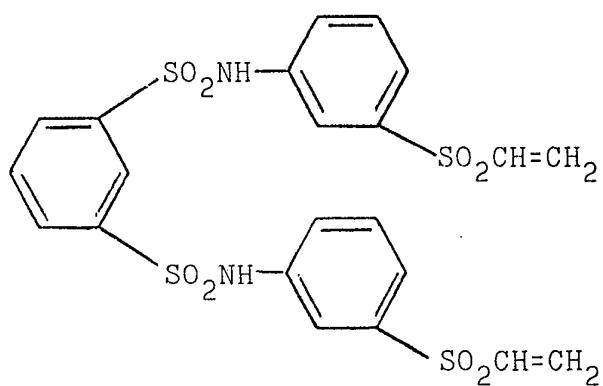
H - 28



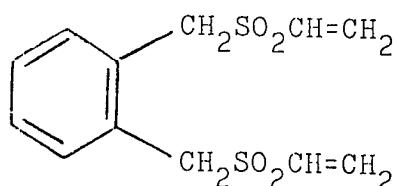
H - 29



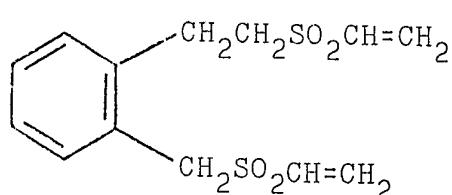
H - 30



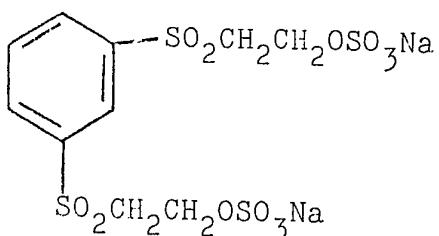
H - 31



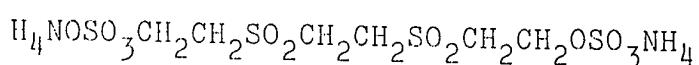
H - 32



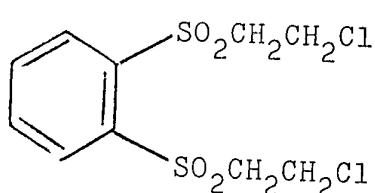
H - 33



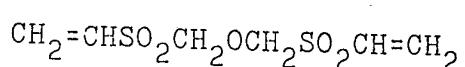
H - 34



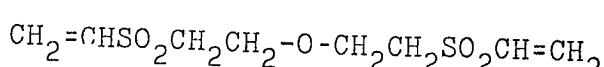
H - 35



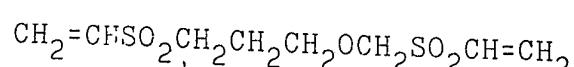
H - 36



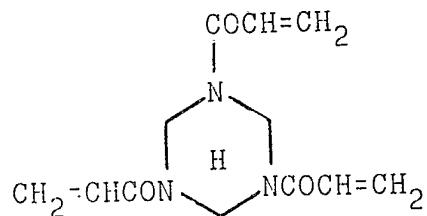
H - 37



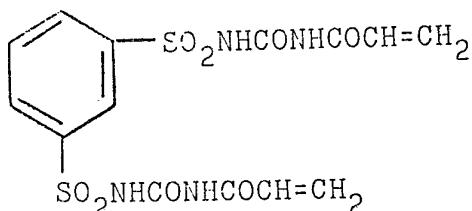
H - 38



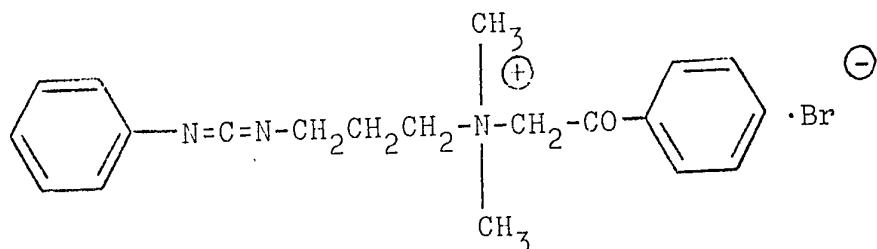
H - 39



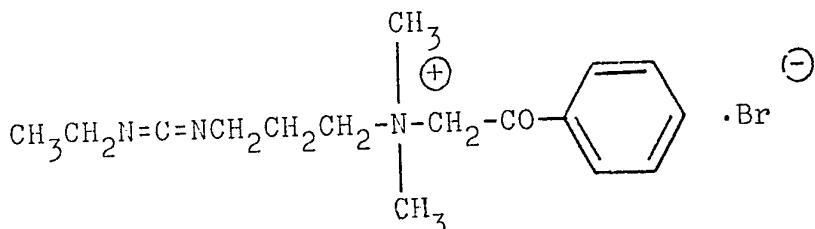
H - 40



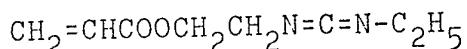
H - 41



H - 42



H - 43



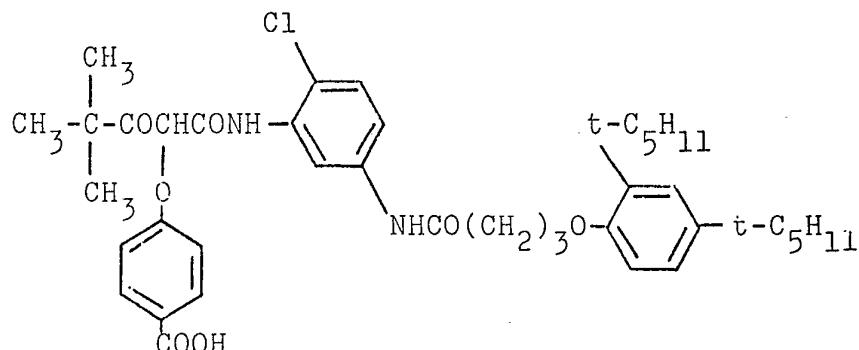
Das Einverleiben dieser Härtungsmittel in lichtempfindliche farbphotographische Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien gemäss der Erfindung kann in üblicher bekannter Weise durch vorherigen Zusatz und vorheriges Einmischen derselben in die Beschichtungsflüssigkeit oder durch kontinuierliches Einmischen in die Beschichtungsflüssigkeit mittels einer in der US-PS 3 286 992 beschriebenen Vorrichtung erfolgen.

Beispiele von Kupplern zur Ausbildung von Farbbildern, die in den lichtempfindlichen farbphotographischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien gemäss der Erfindung enthalten sein können, sind offenkettige Gelbkuppler vom Methylenotyp, Purpurrotkuppler vom Pyrazolontyp, Blaugrünkuppler vom Phenol- oder Naphtholtyp. In Kombination mit diesen Kupplern können zur Automaskierung Azofarbkuppler, Oxa-zonverbindungen und Kuppler, die bei der Entwicklung diffundierende Farbstoffe freigeben, mitverwendet werden. Als Gelbkuppler sind bisher offenkettige Ketomethylenverbindungen verwendet worden. So kann beispielsweise als Gelbkuppler ein Pivalylacetanilid-Gelbkuppler, wie er beispielsweise in der FR-PS 1 291 110 beschrieben ist, ein Benzoylacetanilid-Gelbkuppler, wie er beispielsweise in der japanischen Patentanmel-

dung 46/19031 oder der US-PS 2 875 051 beschrieben ist, oder ein sogenannter Zweiäquivalentkuppler, beispielsweise eine aktivzentrum-o-allylsubstituierte Verbindung, wie sie beispielsweise in der US-PS 3 408 194 beschrieben ist, eine aktivzentrum-o-acylsubstituierte Verbindung, wie sie beispielsweise in der US-PS 3 447 928 beschrieben ist, eine aktivzentrum-o-hydantoinsubstituierte Verbindung, wie sie in der japanischen Patentanmeldung 48/29 432 beschrieben ist, eine aktivzentrum-urazolsubstituierte Verbindung, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung 48/66 834 beschrieben ist, eine aktivzentrum-succinimidsubstituierte Verbindung, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung 45/119 053 beschrieben ist, eine aktivzentrum-monooximidsubstituierte Verbindung, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung 48/79 309 beschrieben ist, eine aktivzentrum-pyridazonsubstituierte Verbindung, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung 49/10 736 beschrieben ist, eine aktivzentrum-fluorsubstituierte Verbindung, wie sie beispielsweise in der GB-PS 944 490 beschrieben ist, eine aktivzentrum-chlor- oder -brom-substituierte Verbindung, wie sie beispielsweise in der GB-PS 780 507 beschrieben ist, eine aktivzentrum-o-sulfo-

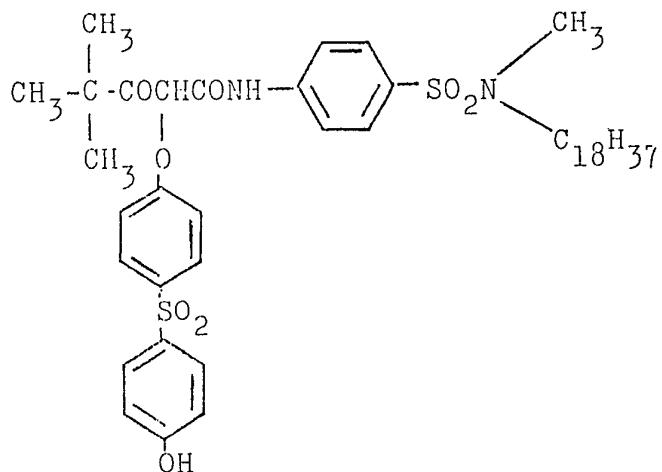
nylsubstituierte Verbindung, wie sie beispielsweise in der GB-PS 1 092 506 beschrieben ist, und dergleichen verwendet werden. Unter diesen Gelbkupplern werden die in der US-PS 3 408 194 und den japanischen Patentanmeldungen 48/29 432,

Y - 1



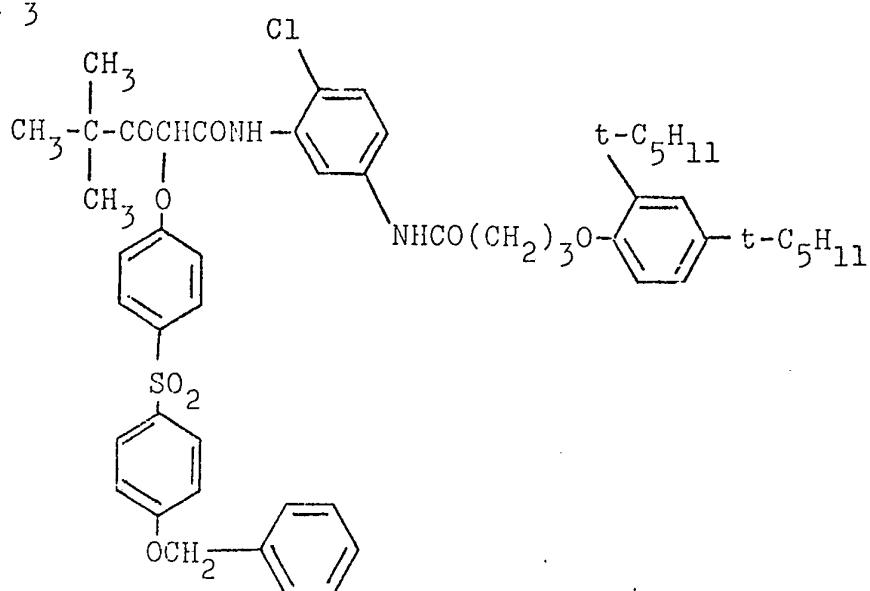
$\alpha$ -(4-Carboxyphenoxy)- $\alpha$ -pivalyl-2-chlor-5-[ $\gamma$ -(2,4-di-tert-amylphenoxy)-butanamido]-acetanilid

Y - 2



$\alpha$ -[4-(4-Hydroxyphenylsulfonyl)-phenoxy]- $\alpha$ -pivalyl-4-(N-methyl-N-octadeylsulfamyl)-acetanilid 45

Y - 3

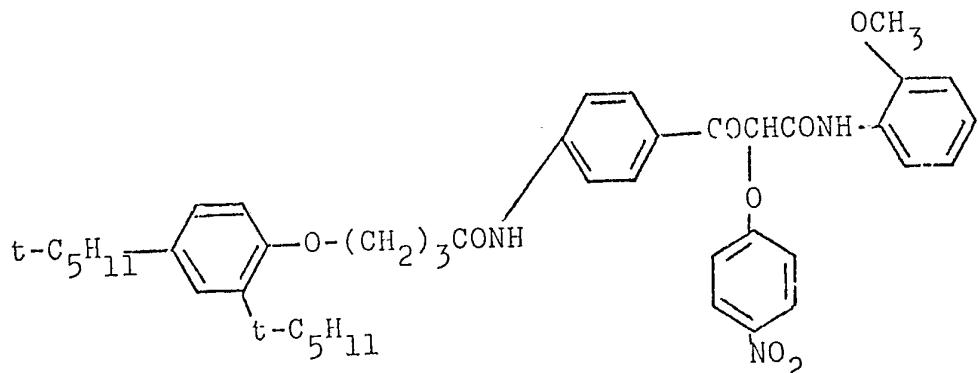


48/79 309 und 48/66 834 beschriebenen Gelbkupplern bevorzugt.

Geeignete Gelbkuppler sind im einzelnen:

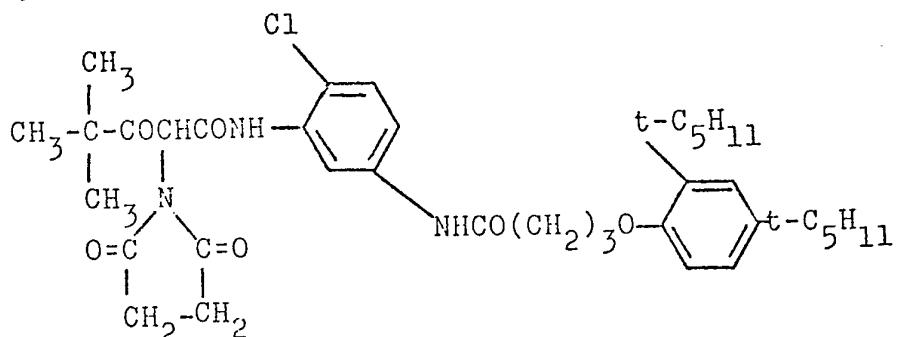
$\alpha$ -[4-(4-Benzylxyloxyphenylsulfonyl)-phenoxy]- $\alpha$ -pivalyl-2-chlor-5-[ $\gamma$ (2,4-di-tert.-amylphenoxy)-butanamido]-acetanilid

$$y = 4$$



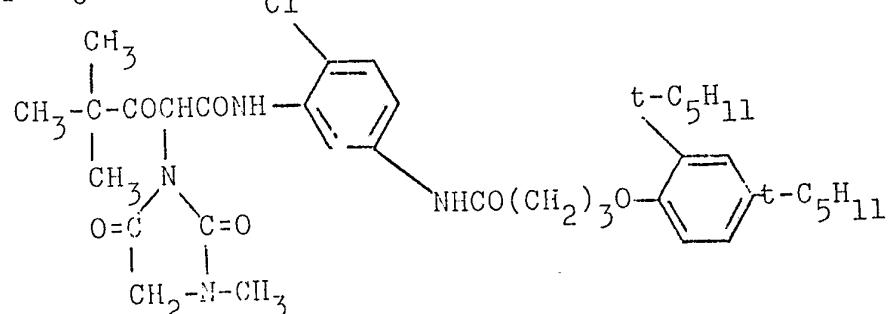
$\alpha$ -(3-[ $\gamma$ -(2,4-Di-tert.-amylphenoxy)-butanamido]-benzoyl)- $\alpha$ -(4-nitrophenoxy)-2-methoxyacetanilid 20

Y - 5



**$\alpha$ -Succinimido- $\alpha$ -pivalyl-2-chlor-5-[ $\gamma$ -(2,4-di-tert.-amylphenoxy)-butanamido]-acetanilid**

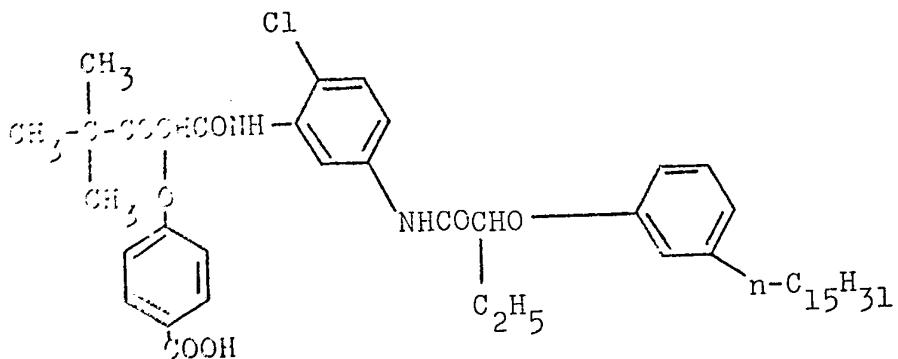
$$Y = 6$$



$\alpha$ -(3-Methyl-2,5-dioxo-1-imidazolidinyl)- $\alpha$ -pivalyl-2-chlor-5-[ $\gamma$ -(2,4-di-tert-amylphenoxy)-butanamido]-acetanilid

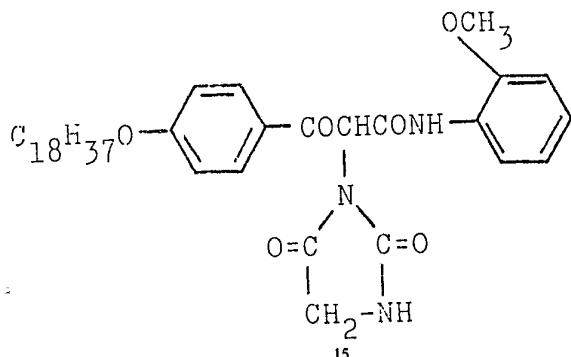
1 - 7

55



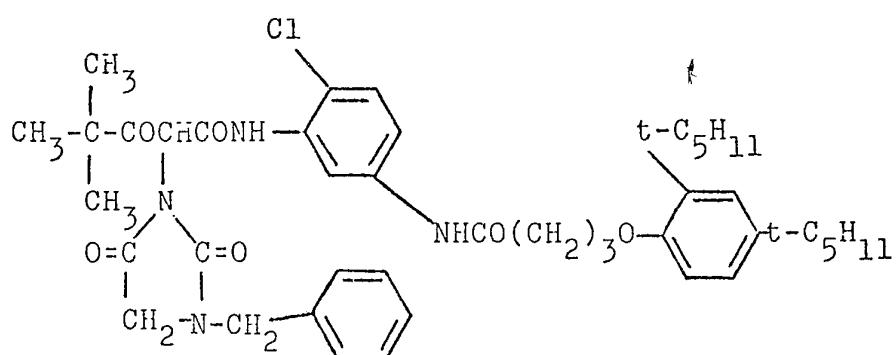
$\alpha$ -(4-Carboxyphenoxy)- $\alpha$ -pivalyl-2-chlor-5-[ $\alpha$ -(3-n-penta-decyl-phenoxy)-butanamido]-acetanilid

Y - 8



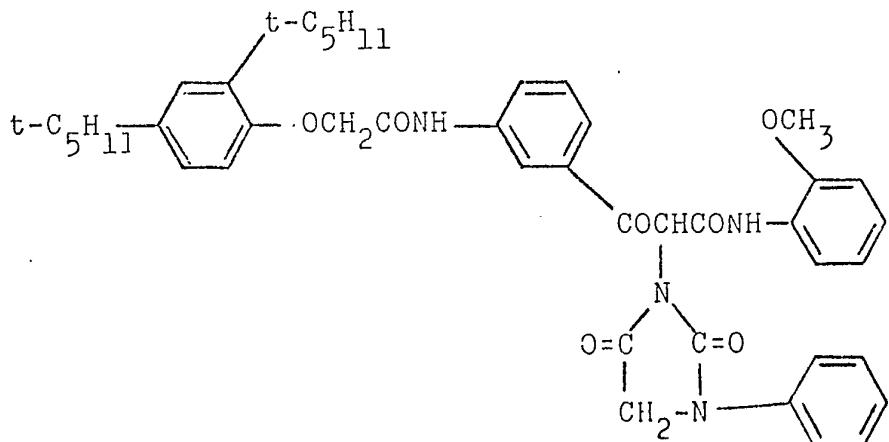
$\alpha$ -(2,5-Dioxo-1-imidazolidinyl)- $\alpha$ -(p-octadecyloxy-benzoyl)-2-methoxyacetanilid

Y - 9



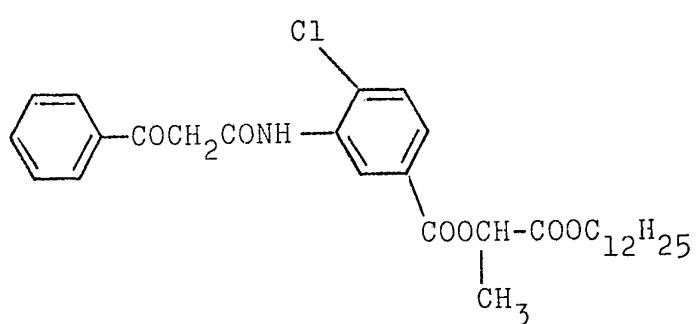
$\alpha$ -(3-Benzyl-2,5-dioxo-1-imidazolidinyl)- $\alpha$ -pivalyl-2-chlor-5-[ $\gamma$ -(2,4-di-tert-amylphenoxy)-butanamido]-acetanilid

Y - 10



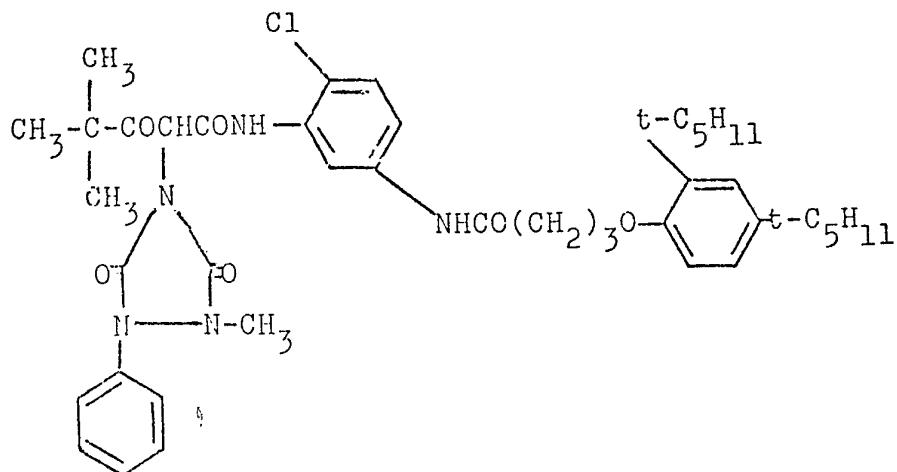
$\alpha$ -(3-Phenyl-2,5-dioxo-1-imidazolidinyl)- $\alpha$ -(3-[ $\alpha$ -(2,4-di-tert-amyl-phenoxy)-acetamido]-benzoyl)-2-methoxyacetanilid

Y - 11



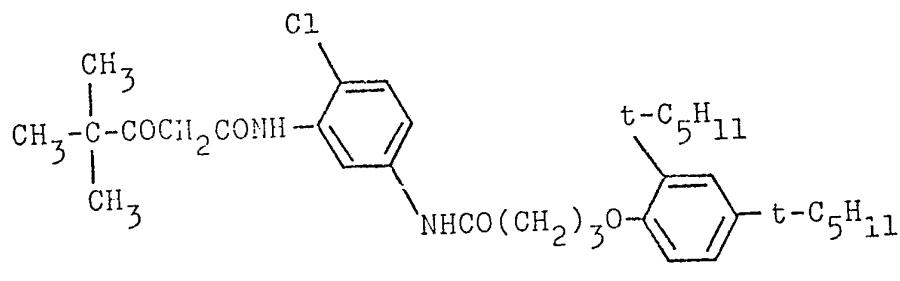
$\alpha$ -Benzoyl-2-chlor-5-[ $\alpha$ -(dodecyloxycarbonyl)-äthoxy carbonyl]-acetanilid

Y - 12



$\alpha$ -Pivalyl- $\alpha$ -[1-(3-methyl-4-phenyl-2,5-dioxo-1,3,4-triazolidinyl)]-2-chlor-5-[ $\gamma$ (2,4-di-tert.-amylphenoxy)-butanamido]acetanilid

Y - 13

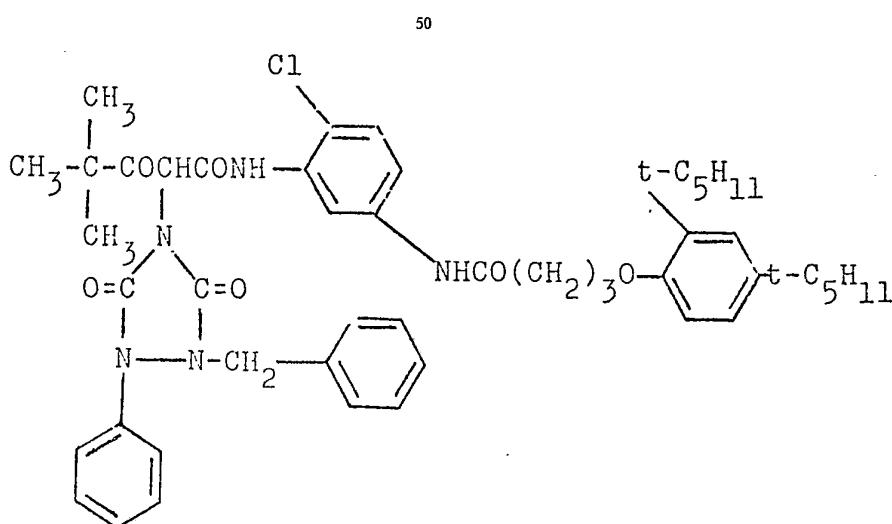


44

$\alpha$ -Pivalyl-2-chlor-5-[ $\gamma$ (2,4-di-tert.-amylphenoxy)-butanamido]-acetanilid

45

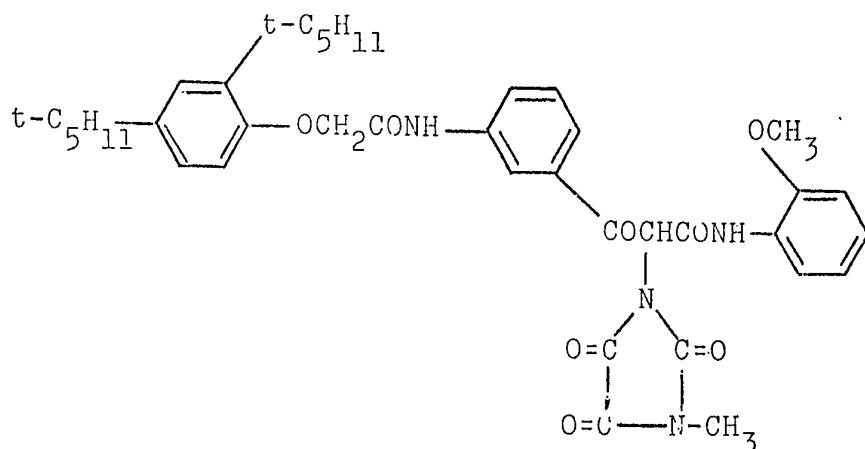
Y - 14



50

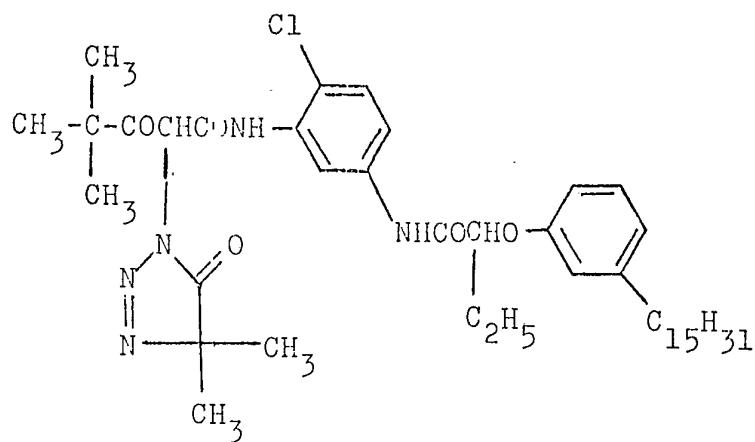
$\alpha$ -Pivalyl-[1-(3-benzyl-4-phenyl-2,5-dioxo-1,3,4-triazolidinyl)-2-chlor-5-[ $\gamma$ -(2,4-di-tert.-amylphenoxy)-butanamido]-acetanilid

Y = 15



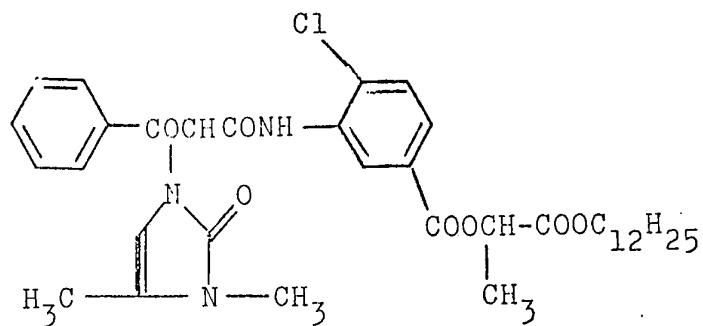
$\alpha$ -(3-[ $\alpha$ -(2,4-Di-tert.-amylphenoxy)-acetamido]-benzoyl)- $\alpha$ -[1-(3-methyl-2,4,5-trioxo-imidazolidinyl)]-2-methoxyacetanilid

Y = 16



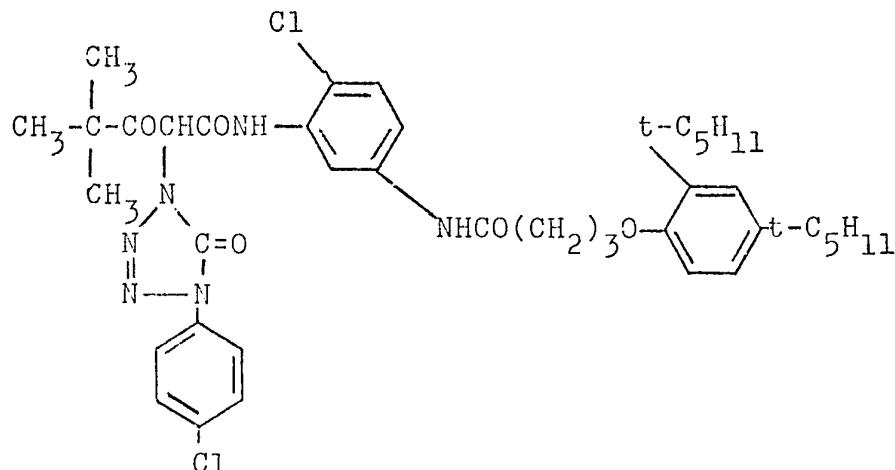
2'-Chlor-2-(4,4-dimethyl-5-oxo-4H,5H-1,2,3-triazol-1-yl)-5'-[ $\alpha$ -(3-pentadecylphenoxy)-butanamido]-2-pivaloylacetanilid

Y = 17



2-Benzoyl-2'-chlor-5'-[ $\alpha$ -(dodecyloxycarbonyl)-äthoxycarbonyl]-  
2-(1,5-dimethyl-2-oxo-2H,3H-imidazol-3-yl)-acetanilid

Y - 18



2-Chlor-2-[4-(4-chlorphenyl)-5-oxo-4H,5H-tetrazol-1-yl]-2-pivaloyl-5-[ $\gamma$ -(2,4-di-tert.-amylphenoxy)-butanamido]acetanilid

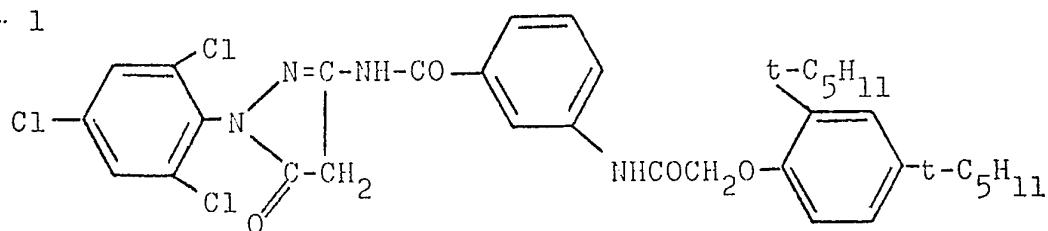
In lichtempfindlichen farbphotographischen Aufzeichnungsmaterialien gemäss der Erfindung verwendbare Purpurrotkuppler sind beispielsweise solche vom Pyrazolontyp, Pyrazolotriazoltyp, Pyrazolinobenzimidazoltyp und Indazolontyp. Purpurrotkuppler vom Pyrazolontyp sind beispielsweise in den US-PS 3 127 269, 2 600 788, 3 519 429, 3 419 391, 3 062 653, der GB-PS 1 342 553, der DT-PS 2 162 778 und den japanischen Patentanmeldungen 49/29 639 und 44/8433 beschrieben. Purpurrotkuppler vom Pyrazolinobenzimidazoltyp sind beispielsweise in der US-PS 3 061 432, der japanischen Patentanmel-

dung 46/60 479 und der DE-PS 215 611 beschrieben. Purpurrotkuppler vom Indazolontyp sind beispielsweise in der BE-PS 769 116 beschrieben. Sämtliche in den genannten Literaturstellen beschriebenen Purpurrotkuppler können in den erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien verwendet werden.

Besonders bevorzugte Purpurrotkuppler sind die in der japanischen Patentanmeldung 44/8333 beschriebenen Purpurrotkuppler sowie die in der US-PS 3 127 269 beschriebenen 3-Anilinopyrazolonpurpurrotkuppler.

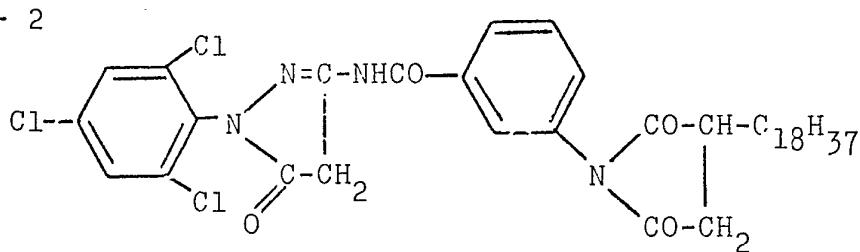
Beispiele für geeignete Purpurrotkuppler sind:

M - 1



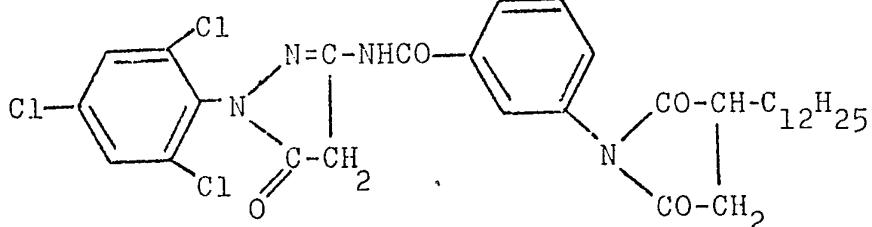
1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-[3-(2,4-di-tert.-amylphenoxy-acetamido)-benzamido]-5-pyrazolon

M - 2



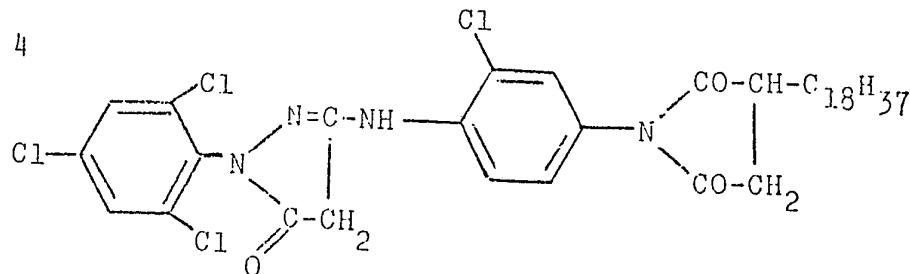
1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-(3-octadecylsuccinimidobenzamido)-5-pyrazolon

M - 3



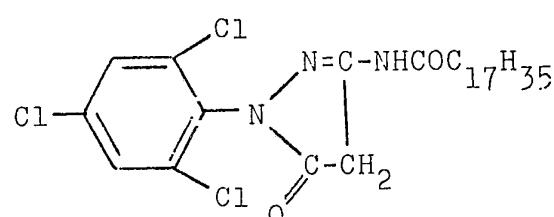
1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-(3-dodecylsuccinimidobenzamido)-5-pyrazolon

M - 4



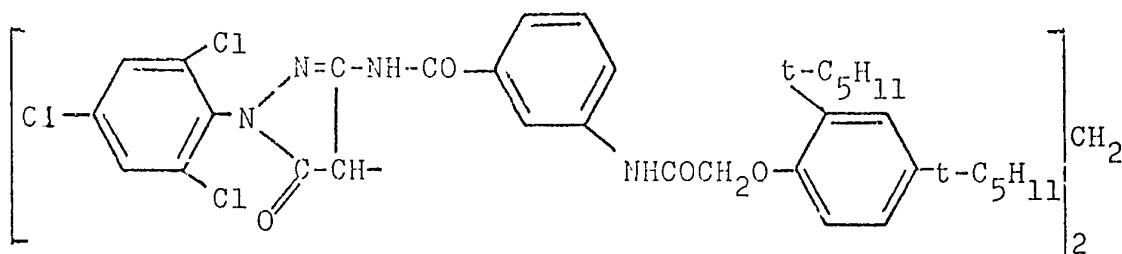
1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-(2-chlor-4-octadeylsuccinimidobenzamido)-5-pyrazolon

M - 5



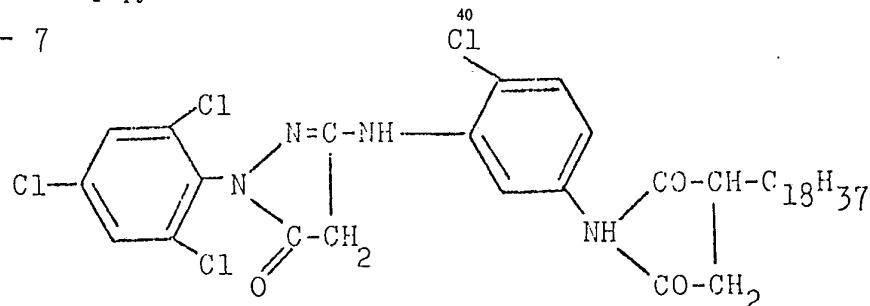
1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-stearoylamido-5-pyrazolon

M - 6



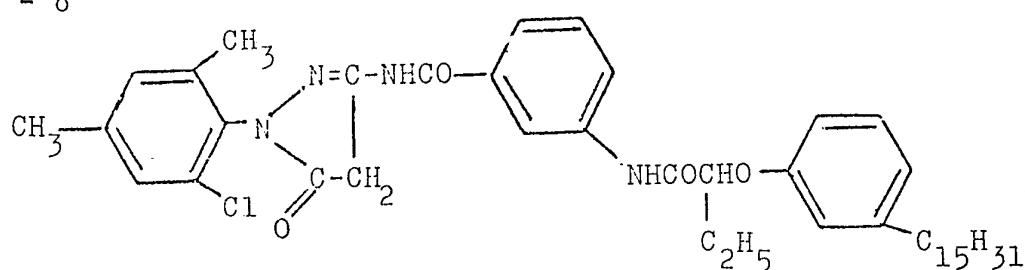
Methylen-bis[1-(2,4,6-trichlorphenyl)-3-[3-(2,4-di-tert.-amylphenoxyacetamido)-benzamido]-5-pyrazolon

M - 7



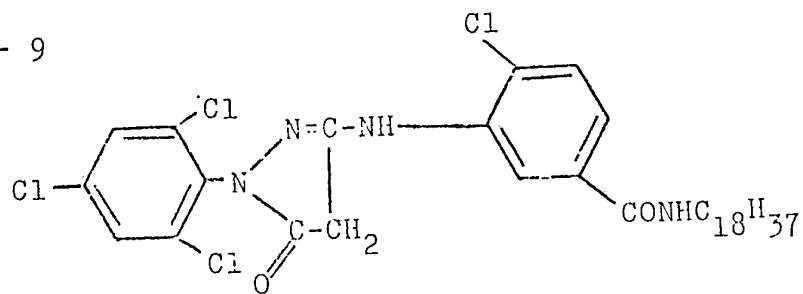
1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-(2-chlor-5-octadecylsuccinimidobenzamido)-5-pyrazolon

M - 8

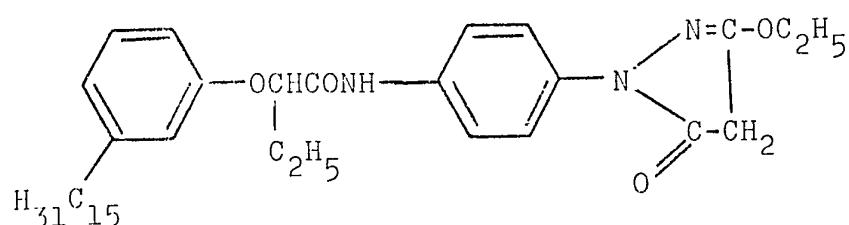


1-(2-Chlor-3,5-dimethylphenyl)-3-[3-[alpha-(3-pentadecyl-phenoxy)butanamido]benzamido]-5-pyrazolon

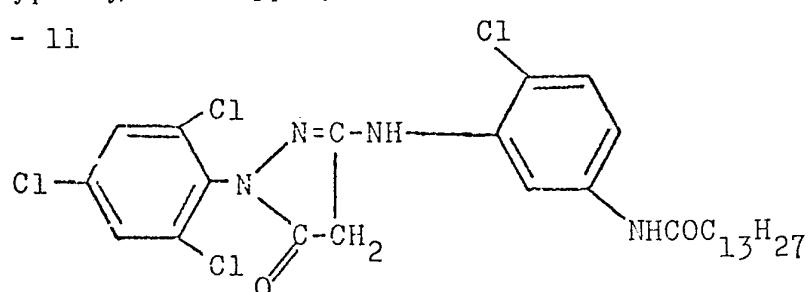
M - 9



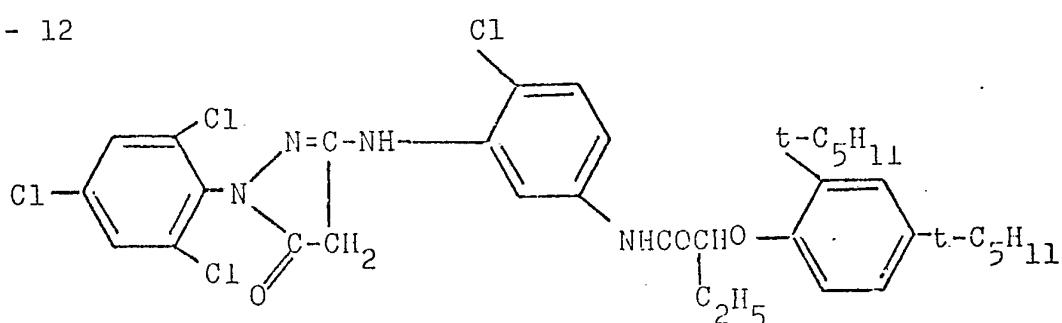
M - 10



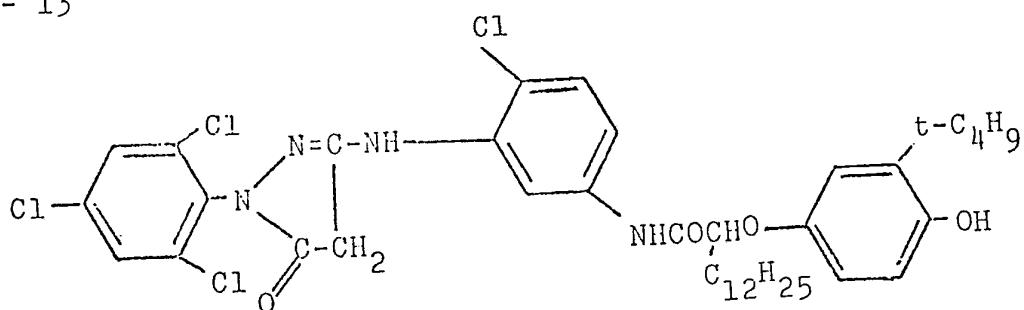
M - 11



M - 12

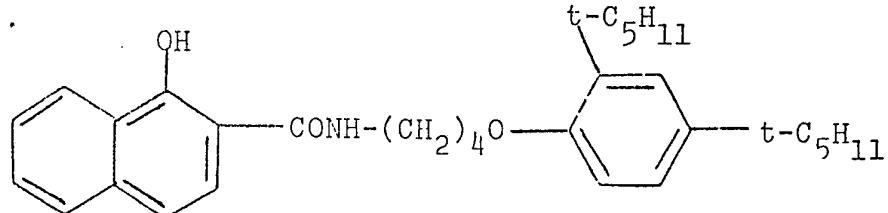


M - 13



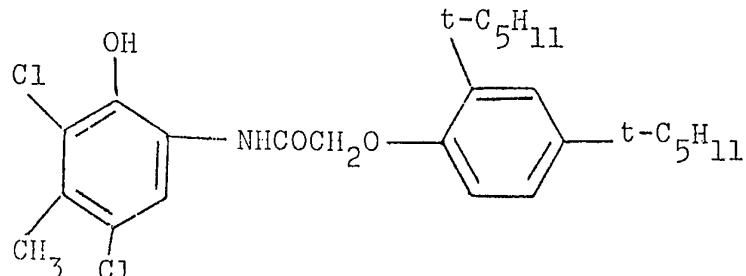
In lichtempfindlichen farbphotographischen Aufzeichnungsmaterialien gemäss der Erfindung können als Blaugrünkuppler beispielsweise die in den US-PS 2 423 730, 2 801 171 und 2 895 826 und in der BE-PS 779 512 beschriebenen Blaugrünkuppler, die in der US-PS 2 474 293 und der GB-PS 1 084 480 beschriebenen aktivzentrum-O-arylsubstituierten

C - 1



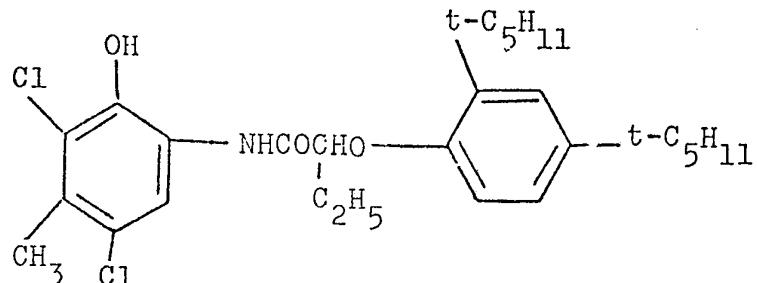
2-[2,4-Di-tert.-amylphenoxy]-butyl-carbamoyl-1-naphthol

C - 2



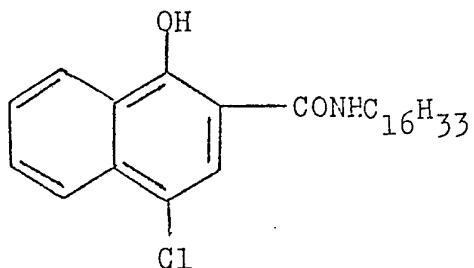
2,4-Dichlor-3-methyl-6-[2-(2,4-di-tert.-amylphenoxy)-acetamido]phenol

C - 3



2,4-Dichlor-3-methyl-6-[ $\alpha$ -(2,4-di-tert.-amylphenoxy)-butanamido]phenol

C - 4

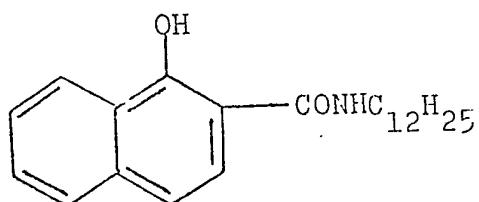


4-Chlor-2-hexadecylcarbamoyl-1-naphthol

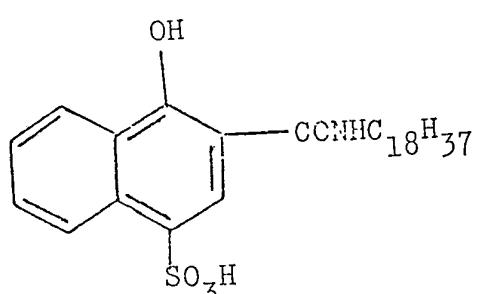
Naphtholverbindungen und die in den japanischen Patentanmeldungen 48/69 866, 49/10 787, 49/25 388, 49/16 057 und 49/37 160 beschriebenen Phenol/Naphtholverbindungen verwendet werden.

<sup>5</sup> Geeignete Blaugrünkuppler sind beispielsweise:

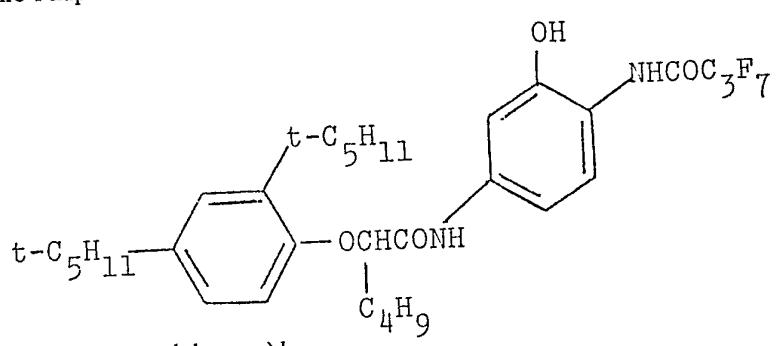
C - 5



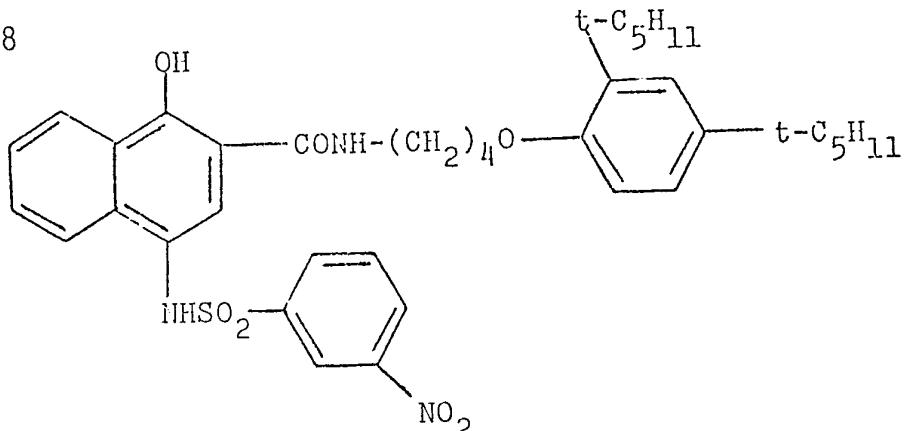
C - 6



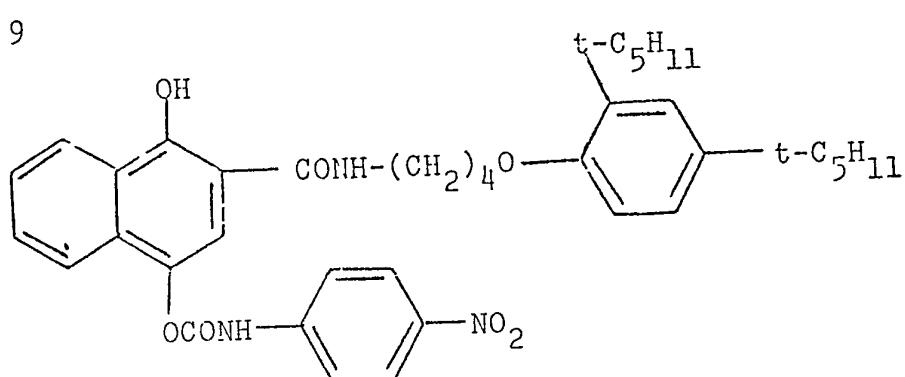
C - 7



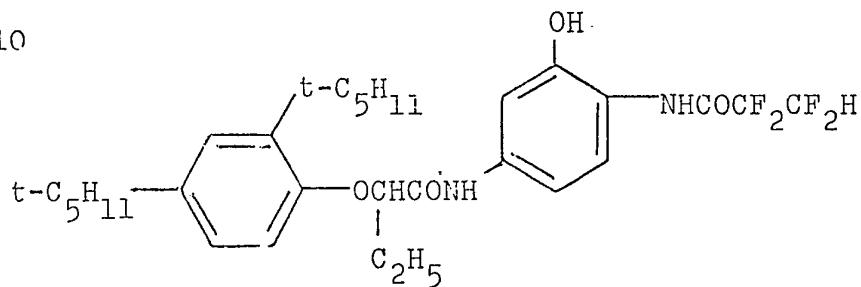
C - 8



C - 9



C - 10

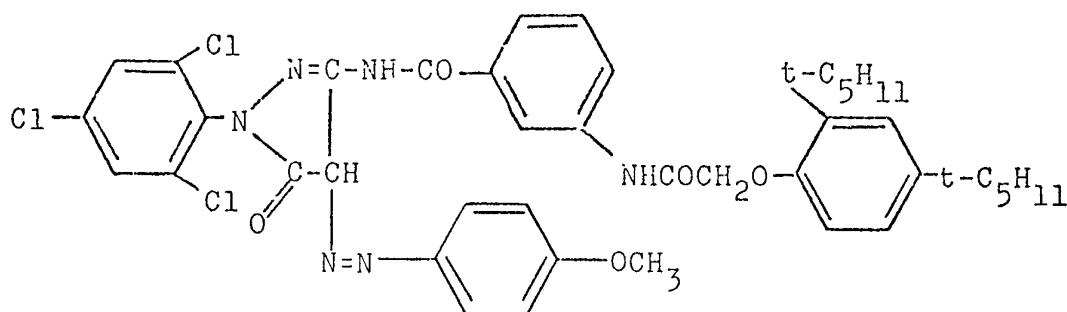
5-[ $\alpha$ -(2,4-Di-tert.-amylphenoxy)-butanamido]-2-(2,2,3,3-tetrafluoropropanoylamido)-phenol

Als farbige Purpurrotkuppler können die im aktiven Zentrum farbloser Purpurrotkuppler arylazo- oder heteroazosubstituierten Verbindungen verwendet werden. Beispiele für solche Verbindungen sind in den US-PS 3 005 712 2 983 608 und

<sup>15</sup> 2 801 171, der GB-PS 93 762 und der japanischen Patentanmeldung 44/8433 beschrieben.

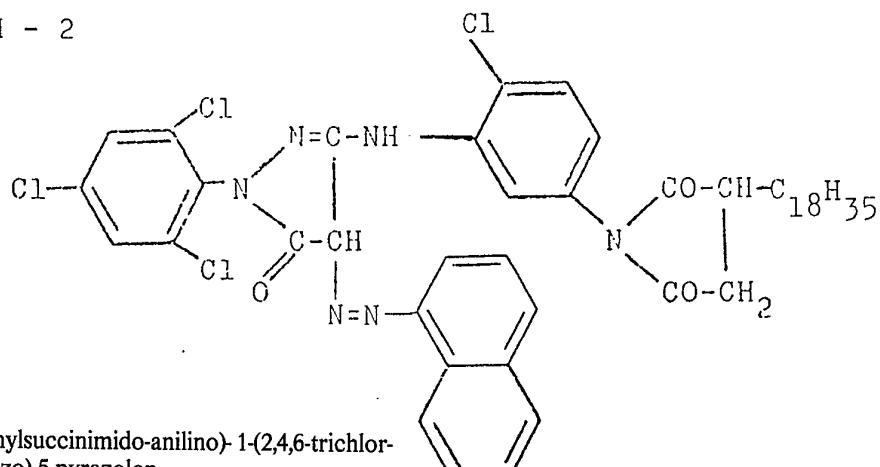
Beispiele hierfür sind im einzelnen:

CM - 1



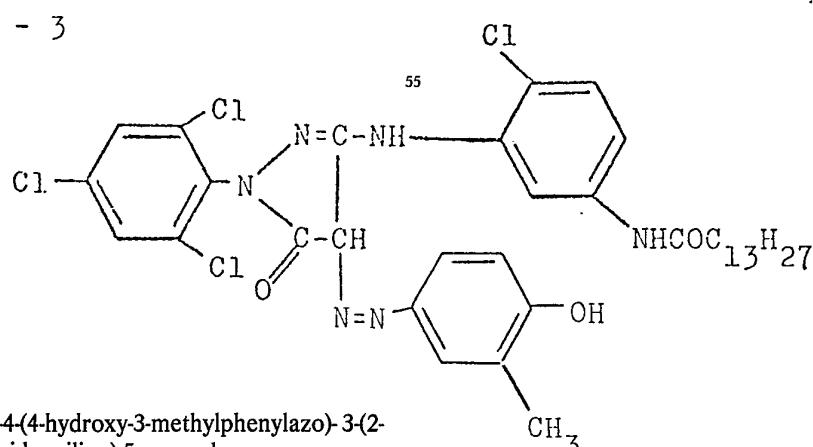
1-(2,4,6-Trichlorophenyl)-4-(4-methoxyphenylazo)-3-[2-(2,4-di-tert.-amylphenoxy)-acetamido]-benzamido-5-pyrazolon

CM - 2



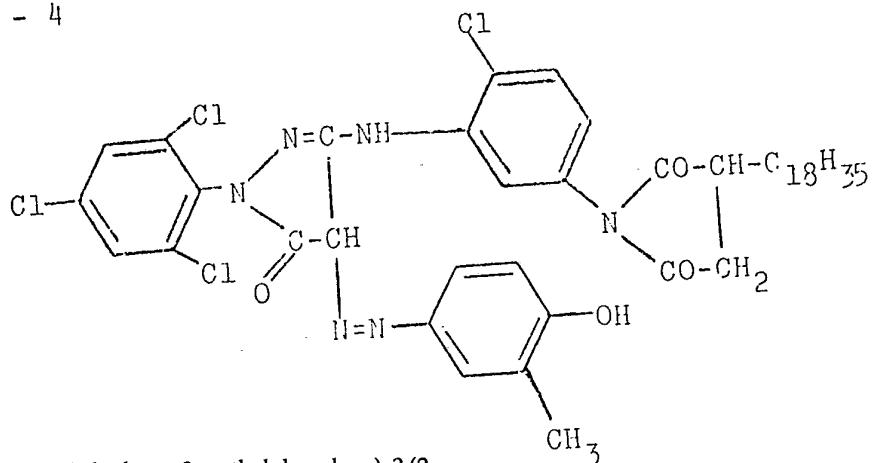
3-(2-Chlor-5-octadecenylsuccinimido-anilino)-1-(2,4,6-trichlorophenyl)-4-(1-naphthylazo)-5-pyrazolon

CM - 3



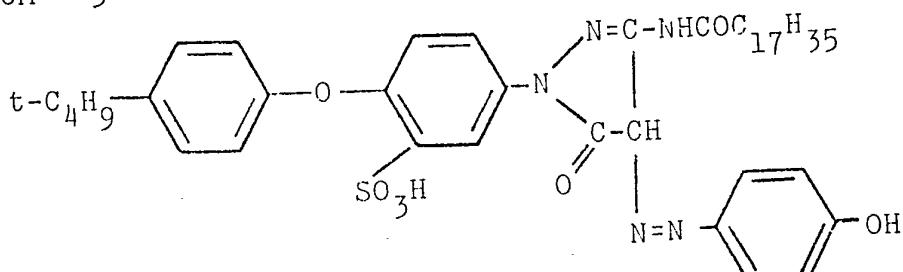
1-(2,4,6-Trichlorophenyl)-4-(4-hydroxy-3-methylphenylazo)-3-(2-chlor-5-tetradecanoylamidoanilino)-5-pyrazolon

CM - 4



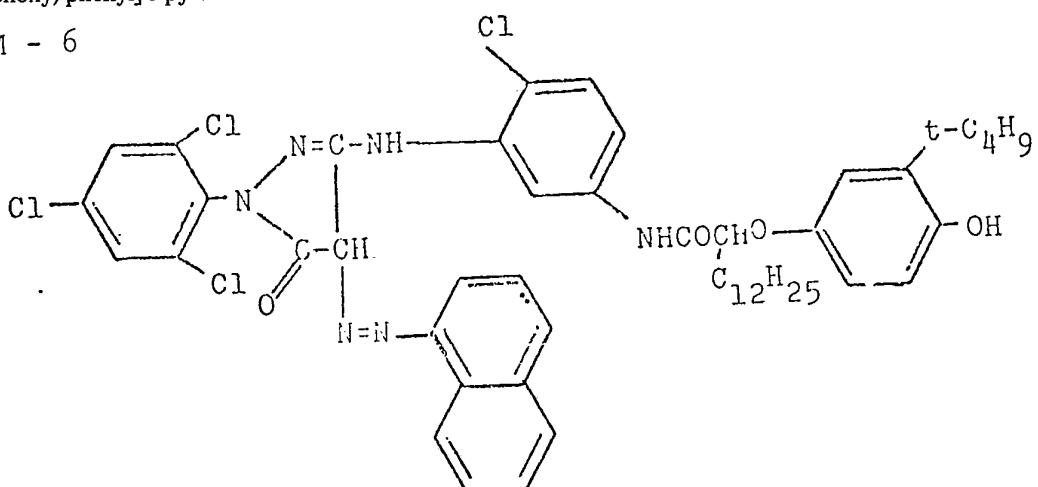
1-(2,4,6-Trichlorophenyl)-4-(4-hydroxy-3-methylphenylazo)-3-(2-chlor-5-octadecenylsuccinimidoanilino)-5-pyrazolon

CM - 5



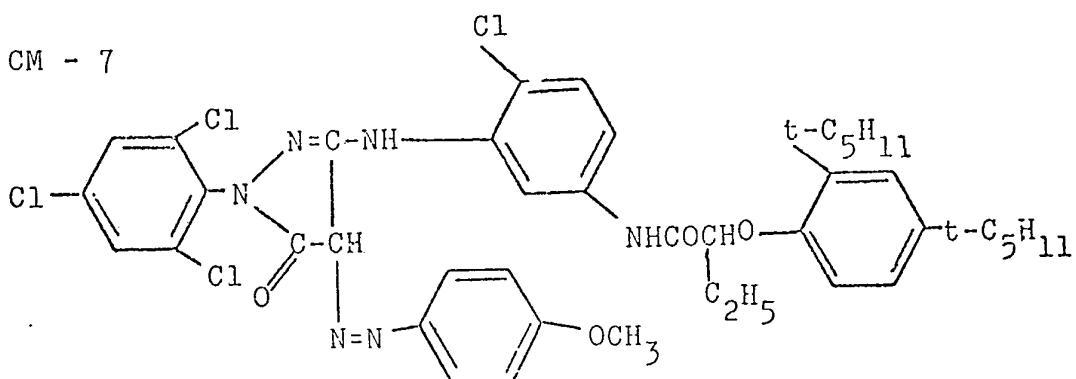
4-(4-Hydroxyphenylazo)-3-octadecanoylamido-1-[3-sulfo(4-tert-butylphenoxy)-phenyl]-5-pyrazolon

CM - 6



1-(2,4,6-Trichlorophenyl)-3-(2-chlor-5-[2-(4-hydroxy-3-tert-butylphenoxy)-tetradecanoylamido]anilino)-4-(1-naphthylazo)-5-pyrazolon

CM - 7



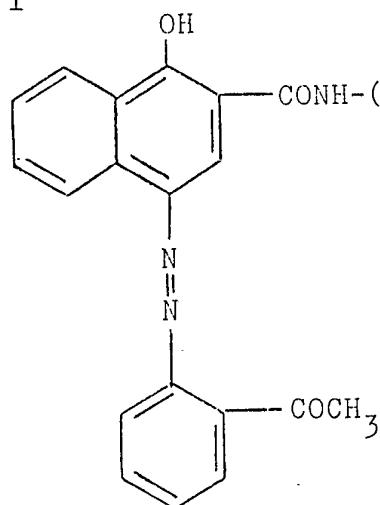
1-(2,4,6-Trichlorophenyl)-3-(2-chlor-5-[ $\alpha$ -(2,4-di-tert-amylphenoxy)-butanamido]anilino)-4-(4-methoxyphenylazo)-5-pyrazolon

Als farbige Blaugrünkuppler können die im aktiven Zentrum mit Arylazoverbindungen substituierten Verbindungen gemäss den US-PS 3 034 892 und 2 521 908, der GB-PS 1 255 111 und der japanischen Patentanmeldung 46/55 665 verwendet werden. Weiterhin können maskierende Kuppler, die

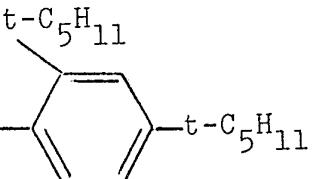
mit dem Entwickleroxidationsprodukt reagieren und den Farbstoff in das Behandlungsbad ausfliessen lassen, verwendet werden (vgl. japanische Patentanmeldungen 48/57 829, 49/69 866, 49/16 057, 49/25 388, 49/37 160 und GB 1 084 480).

<sup>5</sup> Beispiele hierfür sind im einzelnen:

CC - 1

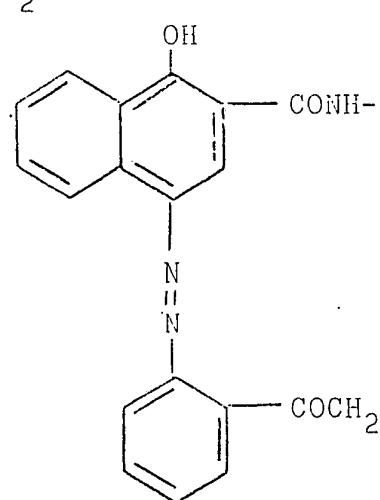


t-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

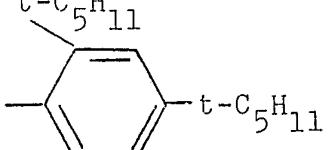


4-(2-Acetylphenylazo)-1-hydroxy-N-[4-(2,4-di-tert-amylphenoxy)-butyl]-2-naphthamid

CC - 2

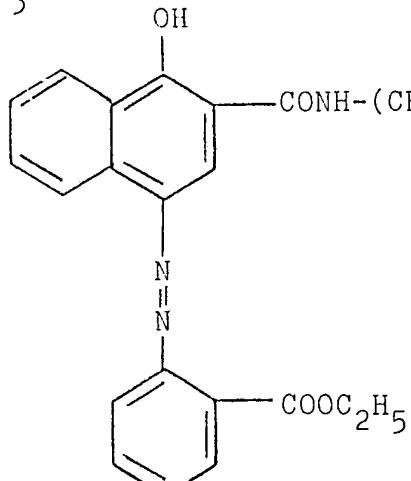


t-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

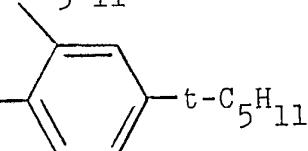


1-Hydroxy-N-[4-(2,4-di-tert-amylphenoxy)-butyl]-4-[2-(2-phenyläthylcarbonyl)-phenylazo]-2-naphthamid

CC - 3

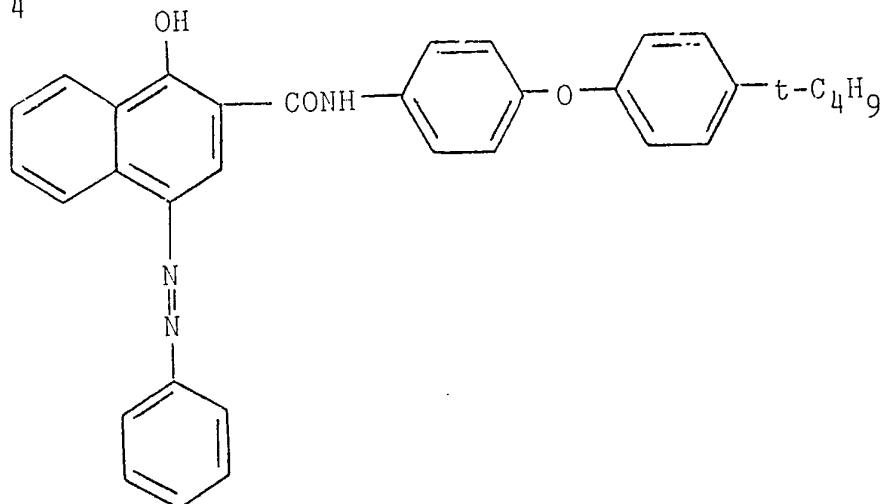


t-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>



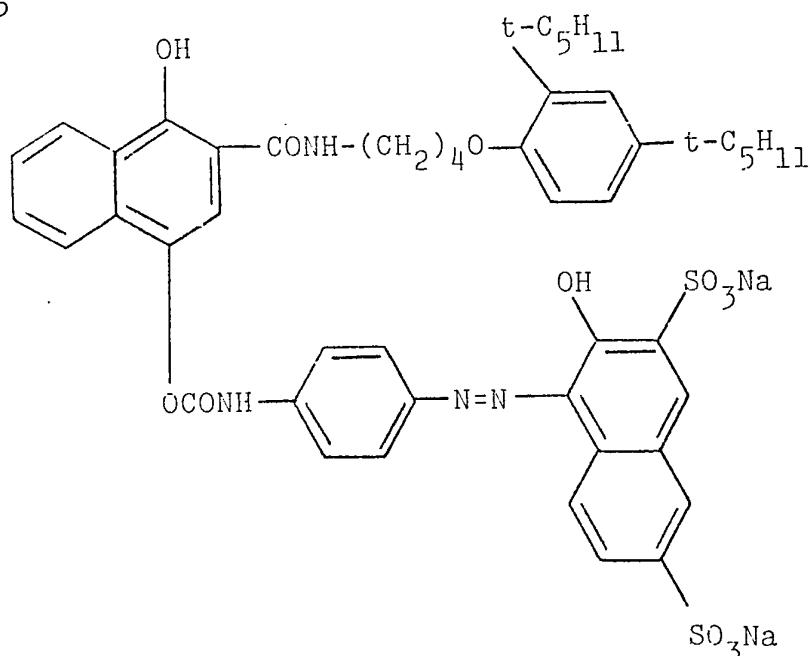
4-(2-Äthoxycarbonylphenylazo)-1-hydroxy-N-[4-(2,4-di-tert-amylphenoxy)-butyl]-2-naphthamid

CC - 4



1-Hydroxy-4-phenylazo-4'-(4-tert.-butylphenoxy)-2-naphthalenylid

CC - 5



1-Hydroxy-4-[4-(2-hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo)-anilino-carbonyloxy]-N-[4-(2,4-di-tert.-amylphenoxy)-butyl]-2-naphthalenylid-Dinatriumsalz

Als konkurrierende Kuppler können die in der US-PS 2 742 832 beschriebenen Kuppler, beispielsweise Citrazinsäure, verwendet werden. Ferner können auch Weiss-Kuppler, wie sie in der DE-PS 1 155 676 beschrieben sind, verwendet werden. Zum Einarbeiten dieser Kuppler und der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der Formel I in die lichtempfindlichen farbphotographischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien kann man sich üblicher bekannter Massnahmen bedienen.

So können beispielsweise diese Verbindungen in einem hochsiedenden Lösungsmittel (vgl. US-PS 2 322 027) gelöst oder die Kuppler und hochsiedende Lösungsmittel getrennt in Form feiner Teilchen dispergiert und dann die dispergierten

55

Flüssigkeiten entsprechend den Lehren der US-PS 2 801 170 gemischt werden. Bei diesem Dispersionsverfahren kann vorzugsweise ein niedriger siedendes Lösungsmittel mitverwendet werden, wobei die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der Formel I zusammen mit den Kupplern dispergiert werden. Andererseits können auch beide getrennt dispergiert werden. Auch bei Verwendung niedriger siedender Lösungsmittel kann man sich der aus der US-PS 2 801 171 und der japanischen Patentanmeldung 44/76 273 bekannten Massnahmen oder eines Verfahrens zum Entfernen des niedriger siedenden Lösungsmittels aus der Dispersionslösung bedienen.

Zu diesem Zweck als hochsiedende Lösungsmittel verwendbare Lösungsmittel sind vorzugsweise Dibutylphthalat,

Diocetylphthalat, Diisodecylphthalat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, Diäthyllaurylamid, Dibutyllaurylamid, Benzylphthalat, Monophenyl-p-tert.-butylphenylphosphat, Phenoxyläthanol, Diäthylenglykolmonophenyläther, Dimethoxyäthylphthalat, Hexamethylphosphoramid und weitere hochsiedende, mit Wasser nicht-mischbare Lösungsmittel, wie sie beispielsweise in der US-PS 3 779 765 und den japanischen Patentanmeldungen 47/130 258 und 48/29 060 beschrieben sind.

Niedriger siedende Lösungsmittel können beispielsweise Methylisobutylketon, Äthoxyäthylacetat, Trimethoxytriglykolacetat, Aceton, Methylacetion, Methanol, Äthanol, Acetonitril, Dioxan, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Äthylacetat, Butylacetat, Isopropylacetat, Butanol, Chloroform, Cyclohexan, Cyclohexanol und fluorierte Alkohole sein. Diese niedriger siedenden Lösungsmittel können anstelle der hochsiedenden Lösungsmittel oder in Mischung mit letzteren verwendet werden. Weiterhin können diese Lösungsmittel alleine oder in Mischung untereinander verwendet werden.

Bei Kupplern und Verbindungen der Formel I mit wasserlöslichen Resten können diese in alkalischer Lösung gelöst werden (Fischer-Verfahren), oder sie können in derselben Schicht untergebracht werden, in der entweder der Kuppler oder die Verbindung der Formel I dispergiert oder nach der Fischer-Methode behandelt werden.

Als Silberhalogenide können in lichtempfindlichen farbphotographischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien gemäß der Erfindung sämtliche üblicherweise für photographische Silberhalogenidemulsionen verwendbare Silberhalogenide, wie Silberbromid, Silberchlorbromid, Silberjodbromid, Silberchlorjodid oder Silberchlorid, verwendet werden. Die Silberhalogenide können grob- oder feinteilig sein und nach einem beliebigen der bekannten Verfahren hergestellt worden sein [vgl. japanische Patentanmeldungen 48/65 925, 46/18 103 und 46/7772, US-PS 2 592 250, 3 276 877, FR-PS 1 557 289, US-PS 3 317 322, 2 222 264, 3 320 069, 3 271 157, 3 206 313, 3 367 778, 3 447 927, 2 996 382, 2 184 013, 2 541 472, 3 501 307, 2 563 785, 2 456 953 und 2 861 885, GB-PS 723 019, FR-PS 1 520 821, J. Phot. Sci., Band 12, Seiten 242 bis 251, 1964]. Nach verschiedenen Methoden hergestellte Silberhalogenide können in Mischung miteinander verwendet werden. Weiterhin werden die verwendeten Silberhalogenide vorzugsweise durch Entfernen der löslichen Silberhalogenide und Ausnutzung des nicht-entfernten Silberhalogenids zum Einsatz gebracht.

Als hydrophile Kolloide können zum Sensibilisieren der Emulsionsschichten lichtempfindlicher photographischer Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien gemäß der Erfindung in vorteilhafter Weise Gelatine, kolloidales Albumin, Agar, Gummi arabikum, Alginsäure, hydrolysiertes Celluloseacetat, Acetylamin, Imido/Polyamid, Polyvinylalkohol, wasserlösliche Polymere, wie sie beispielsweise in der GB-PS 523 631 und in den DT-PS 2 255 711, 2 046 682 sowie der US-PS 3 341 332 beschrieben sind, Gelatinederivate, z. B. Phenylcarbamylgelatine, acylierte Gelatine, mit Phthalsäure umgesetzte Gelatine, wie sie beispielsweise in den US-PS 2 614 928 und 2 525 753 beschrieben ist, Polymere, in denen Gelatine mit polymerisierbaren Monomeren mit Äthylenresten pfpolymerisiert ist, oder mit Acrylsäurestyrol, Acrylat, Methacrylsäure, Methacrylat (vgl. US-PS 2 548 520 und 2 831 767) verwendet werden. Diese hydrophilen Kolloide werden zweckmässigerweise auch zur Herstellung von sonstigen Schichten photographischer Aufzeichnungsmaterialien, beispielsweise von Filter-, Schutz- und Zwischenschichten, verwendet.

Die zur Herstellung lichtempfindlicher farbphotographischer Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien gemäß der Erfindung verwendeten drei Silberhalogenidemulsionen lassen sich mit den verschiedensten chemischen Sensibilisierungsmitteln sensibilisieren.

Als Sensibilisierungsmittel können beispielsweise aktive

Gelatine, Schwefelsensibilisierungsmittel (Natriumthiosulfat, Allylthiocarbamid, Thioharnstoff, Allylisothiocyanat), Selen-sensibilisierungsmittel (N,N-Dimethylselenharnstoff, Selen-harnstoff), Reduktionssensibilisierungsmittel [Triäthylentetra-<sup>5</sup>min, Zinn(IV)-chlorid], Edelmetallsensibilisierungsmittel, z. B. Goldsensibilisierungsmittel (Kaliumchloraurit, Kaliummaurotiocyanat, Kaliumchloraurat, 2-Aurosulfobenzothiazolmet-hylchlorid) und dergleichen verwendet werden. Bei Verwendung von Goldsensibilisierungsmitteln kann als zusätzliches <sup>10</sup> Sensibilisierungsmittel Ammoniumrhodanat mitverwendet werden. Ferner können auch Palladium-, Platin- und Iridium-salzsensibilisierungsmittel (Ammoniumchloropalladat, Kaliumchloroplatinat, Natriumchloropalladid) und dergleichen entweder alleine oder zweckmässigerweise in Kombination verwendet werden.

Die blau, grün- und rotempfindlichen Emulsionen können unter Verwendung geeigneter Sensibilisierungsfarbstoffe optisch sensibilisiert werden, um den einzelnen Emulsionen eine optimale Empfindlichkeit innerhalb des gewünschten Wellenlängenbereichs zu verleihen. Als Sensibilisierungsfarbstoffe können die verschiedensten Sensibilisierungsfarbstoffe entweder alleine oder in Kombination miteinander verwendet werden. Als Sensibilisierungsfarbstoffe werden vorzugsweise Met-hinfarbstoffe und Styrylfarbstoffe, wie Cyanin-, Merocyanin-, <sup>20</sup> Hemicyanin-, Rhodacyanin-, Oxonol- und Hemioxonolfarbstoffe, verwendet. Weiter geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe sind beispielsweise in den US-PS 1 846 301, 1 846 302, 1 939 201, 1 990 507, 2 072 908, 2 112 140, 2 165 338, 2 213 995, 2 269 234, 2 270 378, 2 442 710, 2 454 629, 2 493 748, 2 503 776, 2 519 001, 2 666 761, 2 739 149, 2 739 964, 2 945 763, den GB-PS 424 559, 438 420, 450 958, 505 979, den DE-PS 929 080 und 2 049 467, den japanischen Patentanmeldungen 43/10 251, 43/10 252, 43/13 821, 44/32 753, 45/27 672, 45/27 673, 45/27 674, 45/27 675, 46/18 106, 46/18 108, 47/8741, 47/23 573, 47/37 443 und 48/78 930 <sup>30</sup> und K. E. Mees und T. H. James in «Theory of Photographic Process», 3. Auflage, 1966, und Hahmer «Cyanine dyes and related compounds» (1964), beschrieben.

Besonders gut eignen sich die aus den US-PS 2 213 995, 2 403 776 und 2 945 763, der DE-PS 2 049 967 und den japanischen Patentanmeldungen 43/13 821, 44/32 753, 46/18 108, 47/8741, 47/37 443 und 48/78 930 sowie der DE-PS 929 080 beschriebenen Sensibilisierungsfarbstoffe.

Geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe sind beispielsweise:

<sup>45</sup> wasserfreies 3,3'-Di-(3-sulfopropyl)-selencarboxyaninhydroxid, wasserfreies 5,5'-Diphenyl-3,3'-di-(3-sulfopropyl)-oxacyaninhydroxid, 3-Allyl-5-[1-methyl-2(1H)-piperidyliden]-rhodanin, wasserfreies 3'-(4-Sulfobutyl)-1'-äthyl-6'-methylselen-2'-cyaninhydroxid, <sup>50</sup> 1-Hydroxyäthyl-3-phenyl-5-[3-(3-sulfopropyl)-2-benzooxazolinylidien]-äthyliden-2-thiohydantoin-Natriumsalz, wasserfreies 5,5'-Dichlor-9-äthyl-3,3'-di-(3-sulfopropyl)-oxacar-bocyaninhydroxid, <sup>55</sup> wasserfreies 5,5'-Diphenyl-9-äthyl-3,3'-di-(3-sulfopropyl)-oxacar-bocyaninhydroxid, wasserfreies 5,5',6,6'Tetrachlor-1,1'-diäthyl-3,3'-di(4-sulfobutyl)-benzoimidazolocarbocyaninhydroxid-Natriumsalz, wasserfreies 5,5'-Di-(butoxycarbonyl)-1,1'-diäthyl-3,3'-di-(3-sulfo-propyl)-benzoimidazolocarbocyaninhydroxid, <sup>60</sup> wasserfreies 5,5'-Dichlor-1,3'-diäthyl-6'-methyl-3-(4-sulfobutyl)-benzoimidazoloxacarbocyaninhydroxid, wasserfreies 5,5'-Dichlor-9-äthyl-3,3'-di-(2-carboxyäthyl)-thiacar-boxyaninhydroxid, <sup>65</sup> wasserfreies 5,5'-Dichlor-3,9-diäthyl-3'-(3-sulfopropyl)-thiacar-bocyaninhydroxid, wasserfreies 5,5'-Dimethyl-9-äthyl-3,3'-di-(3-sulfopropyl)-thia-carboxyaninhydroxid,

wasserfreies 9-Äthyl-3,3'-di-(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'- dibenzothia-carbocyanohydroxid,  
wasserfreies 9-Äthyl-3,3'-di-(3-sulfopropyl)-5,6,5',6'- dibenzoxa-carbocyanohydroxid.

Bei der Herstellung lichtempfindlicher farbphotographischer Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien gemäss der Erfindung können als übliche photographische Zusätze beispielsweise die folgenden Verbindungen in die Silberhalogenid-emulsionsschicht oder in eigene Schicht eingearbeitet werden: Gamma-Steuerverbindungen, Entwicklungsbeschleuniger, Stabilisatoren, UV-Absorptionsmittel, Stabilisatoren für das atente Bild, Formalinbeständigkeitbeschleuniger, Bildstabilisatoren, fluoreszierende Aufheller, Anticysteinmittel, Gleitmittel, Metallionenchelatbildner, Netzmittel, Beizmittel, antistatische Mittel, Mittel zur Verhinderung der Farbvermischung, Mittel zur Erhöhung der Viskosität, Plastifizierungsmittel für Gelatine, Latex, Mattier- bzw. Aufrauhmittel und dergleichen.

Zur Steuerung des Gradienten können Metalle der 8. Gruppe (beispielsweise Rhodium, Ruthenium) oder Cadmium und Thorium verwendet werden. Als Entwicklungsbeschleuniger eignen sich Benzylalkohol und Polyoxyäthylenverbindungen. Diese können in höchst wirksamer Weise dem Behandlungsbad zugesetzt werden. Geeignete Stabilisatoren sind in den US-PS 2 444 607, 2 716 062, 3 512 982, den DE-PS 1 189 380, 2 058 626, 2 118 411, den japanischen Patentanmeldungen 43/4135, 47/4417, 39/2825 und 45/77 072, der DE-PS 2 149 789 und der US-PS 3 342 596 beschrieben. Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise 5,6-Trimethylen-7-hydroxy-2-triazol-[1,5-a]-pyrimidin, 5,6-Tetramethylen-7-hydroxy-2-triazol-[1,5-a]-pyrimidin, 5-Methyl-7-hydroxy-s-triazol-[1,5-a]-pyrimidin, 7-Hydroxy-s-triazol-[1,5-a]-pyrimidin, 5-Methyl-6-brom-7-hydroxy-s-triazol-[1,5-a]-pyrimidin, Gallussäureester (beispielsweise Isoamylgallat, Dodecylgallat, Propylgallat, Natriumgallat), Mercaptane (1-Phenyl-5-mercaptopotetrazol, 2-Mercapto-benzothiazol), Benztriazole (5-Brombenztriazol, 4-Methylbenztriazol), Benzimidazole (6-Nitrobenzimidazol) und dergleichen. Als geeignete UV-Absorptionsmittel seien beispielsweise die in den japanischen Patentanmeldungen 48/763, 48/5496, 48/41 572, 48/30 492, 48/31 255, in der US-PS 3 253 921 und der GB-PS 1 309 349 beschriebenen Verbindungen genannt. Hierzu gehören beispielsweise die unter den Handelsbezeichnungen Tinuvin PS, Tinuvin 320, Tinuvin 326, Tinuvin 327, Tinuvin 328 von der Firma Ciba & Geigy Company Ltd. vertriebenen UV-Absorptionsmittel, die alleine oder in Kombination miteinander verwendet werden können. Als Stabilisatoren für das latente Bild seien Schwefelverbindungen, wie sie beispielsweise in den DE-PS 2 217 153 und 2 217 895 beschrieben sind, stickstoffhaltige Verbindungen und heterocyclische Verbindungen, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung 49/14 120 und 49/29 835 beschrieben sind, genannt. Als Formalinbeständigkeitsbeschleuniger können die in der BE-PS 801 533 und in den japanischen Patentanmeldungen 48/134 036 und 46/34 675 beschriebenen Verbindungen verwendet werden. Von diesen Verbindungen eignen sich besonders gut Kombinationen von Vinylsulfonhärtungsmitteln und nicht-cyclischen Harnstoffderivaten (vgl. BE-PS 801 533 und japanische Patent-anmeldung 48/134 036).

Als Bildstabilisatoren können Chromanverbindungen (US-PS 3 432 300), Chroman- und Cumaran-Verbindungen (US-PS 3 574 627), Bisphenolverbindungen (japanische Patent-anmeldungen 48/31 256 und 48/31 625) und Phosphorsäure-esterverbindungen (japanische Patentanmeldung 48/32 728) verwendet werden. Von diesen eignen sich besonders gut die in den japanischen Patentanmeldungen 48/31 256 und 48/31 625 beschriebenen Verbindungen (beispielsweise 6,6'-Butylidenbis-(2-tert.-butyl-4-methylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol) und 2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxy-5,5'-di-tert.-butyl-diphenylsulfid). Als fluoreszierende Aufheller können die aus

der japanischen Patentanmeldung 34/7127 bekannten Verbindungen verwendet werden. Als Anticysteinmittel können die aus den US-PS 2 732 300, 3 700 453, 2 360 210 und 2 728 659 bekannten Verbindungen verwendet werden. Besonders gut eignen sich die aus den US-PS 2 732 300 und 2 360 210 bekannten Verbindungen, beispielsweise 2-Methyl-5-hexadecylhydrochinon, 2-Methyl-5-sec.-octadecylhydrochinon oder ihre Kombinationen. Als Gleitmittel können Wachs, höhere aliphatische Säureglyceride, Ester höherer aliphatischer Säuren und höherer Alkohole (beispielsweise US-PS 3 121 060) verwendet werden. Als Metallionenmaskierungsmittel eignen sich Äthylendiamintetraessigsäure oder die aus den DE-PS 1 160 302, 1 170 777 und 1 187 132, sowie der US-PS 3 236 652 und den japanischen Patentanmeldungen 48/45 113 und 48/52 094 bekannten Verbindungen. Besonders wirksam sind die aus den japanischen Patentanmeldungen 48/45 113 und 48/52 094 bekannten Verbindungen. Als oberflächenaktive Mittel eignen sich anionische, kationische, nicht-ionische oder amphotere Verbindungen. Zur Verbesserung gegen weitere Beschichtungsmittel, Emulsionen und Behandlungsfüssigkeiten oder als Materialien zur Steuerung der verschiedensten physikalischen Eigenschaften des photographischen Aufzeichnungsmaterials können beispielsweise die in den GB-PS 548 532, 1 216 389, den US-PS 3 026 202 und 3 514 293, den japanischen Patentanmeldungen 44/26 580, 25 43/17 922, 43/17 926, 40/376, 43/13 166, 43/43 130, 48/20 785, 47/18 338 und 47/89 630, der FR-PS 2 025 688 und der BE-PS 773 459 beschriebenen oberflächenaktiven Mittel verwendet werden. Von diesen werden besonders bevorzugt: anionische aktive Mittel, wie Natriumalkylsulfosuccinate (beispielsweise 30 Natriumdi-2-äthylhexylsulfosuccinat oder Natriumamyldecylsulfosuccinat), Natriumalkylbenzolsulfonate (beispielsweise Natriumdodecylbenzolsulfonat), Natriumalkylnaphthalinsulfonate (beispielsweise Natriumtriisopropylnaphthalinsulfonat), nicht-ionische aktive Mittel, wie Saponin, Polyäthylenglykol, 35 Alkylphenoxy-polyäthylenglycole, alkylphenoxy-polyglycidolzucker-aliphatische Säureester, Organosiloxane (beispielsweise das von der Firma Shinetsu Chemical Company Ltd. vertriebene Handelsprodukt Polone SR oder die von der Firma Union Carbide Company Ltd. vertriebenen Handelsprodukte L-76 40 oder L-520), amphotere aktive Mittel, wie Natriumalkylphenoxy-polyäthylenglykolsulfonate (beispielsweise Natrium-p-tert-octylphenoxy-polyäthylenglykolsulfonat), N-Alkyl-N,N-dipolyoxyäthylen-N-carboxymethylbetaine (beispielsweise N-Lauryl-N,N-dipolyoxyäthylen-N-carboxylbetain) oder nicht-ionische, 45 anionische, kationische oder betainartige aktive Mittel mit fluorierten Alkylresten (beispielsweise die von der Firma 3M Company Ltd. vertriebenen Handelsprodukte FC-134 und FC-172). Diese aktiven Mittel können alleine oder in Kombination mit verschiedenen anderen Verbindungen, wie sie beispielsweise in 50 der japanischen Patentanmeldung 48/101 118 beschrieben sind, verwendet werden. Als Beizmittel sei beispielsweise N-Guanylhydrazonverbindungen (US-PS 2 882 156 und DE-PS 2 113 381), quaternäre Oniumchloridverbindungen (US-PS 2 548 564, 3 444 138, GB-PS 786 592, japanische Patentanmeldung 55 43/10 254), tertiäre Amine oder quaternäre Oniumchloridverbindungen (US-PS 2 675 316, GB-PS 1 221 195 und 1 221 131) genannt. Unter diesen werden die in der DE-PS 2 113 381 und der US-PS 2 548 564 genannten Verbindungen bevorzugt. Als antistatische Mittel eignen sich die aus den japanischen Patent-anmeldungen 46/24 159, 46/39 312, 48/43 809, 49/4853, 49/64, 47/8742, 48/43 130, 48/89 979, 48/90 391, 48/20 785, 47/33 627 und 47/115 641 sowie den US-PS 2 882 157 und 2 979 535 bekannten Verbindungen. Von diesen werden die in den japanischen Patentanmeldungen 48/89 979, 48/90 391, 46/24 159 und 65 47/33 627 beschriebenen Verbindungen, beispielsweise Desacetylcellulose, Styrol-/Perfluoralkylnatriummaleat-Mischpolymere, Alkalimetallsalze des Reaktionsprodukts eines Mischpolymeren aus Styrol und wasserfreiem Maleinsäureanhydrid und

Aminobenzolsulfonsäure, das Additionsprodukt aus p-Xylylidendichlorid und N,N,N',N'-Tetramethyltrimethylendiamin, bevorzugt.

Als Mittel zur Verhinderung einer Farbtrübung (Badentsilberungsinhibitoren) eignen sich Polymere mit Vinylpyrroliden (beispielsweise GB-PS 1 052 487), Polymere mit Vinyloxazolidinonen (beispielsweise GB-PS 1 070 688) und Polymere mit Vinylimidazolen (beispielsweise GB-PS 1 080 976). Als Mattiermittel können die in der GB-PS 1 221 980 beschriebenen, insbesondere Methylpolymethacrylat, Polystyrol, alkali-lösliche Polymere, wie Methacrylsäure/Methacrylsäuremethylester-Mischpolymere, verwendet werden. Weiterhin ist auch die Verwendung von kolloidalem Siliziumoxid möglich.

Zur Verbesserung der physikalischen Filmeigenschaften kann als Latex ein Mischpolymeres eines Acrylsäureesters oder eines Vinylesters und eines Monomeren mit anderen äthylenisch ungesättigten Bindungen verwendet werden. Als Gelatineplastifizierungsmittel eignen sich Glyzerin oder die in der US-PS 2 960 404, den japanischen Patentanmeldungen 43/4939, 45/15 462 und 48/63 715, der DE-PS 1 904 604 und der BE-PS 762 833 beschriebenen Verbindungen. Als Mittel zur Erhöhung der Viskosität können Styrol/Natriummaleat-Mischpolymere, Alkyläthylenvinylmaleinsäure-Mischpolymere und die in der US-PS 3 767 410 und der BE-PS 558 143 beschriebenen Verbindungen verwendet werden. Die lichtempfindlichen farbphotographischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien gemäß der Erfindung können mit weiteren Schichten, wie Filterschichten, Antilichthofschichten, Bestrahlungsschichten und dergleichen, versehen sein. In diesen Schichten können Farbstoffe enthalten sein, die bei der Entwicklung oder Bleichung aus den photographischen Aufzeichnungsmaterialien ausfliessen. Beispiele für solche Farbstoffe sind Cyanin-, Merocyanin-, Styryl-, Benzyliden-, Sinamyliden-, Oxanol-, Azo-, Anthrachinon- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Geeignete Farbstoffe sind beispielsweise in den US-PS 1 884 035, 2 150 695, 2 172 262, 2 241 239, 2 298 731, 2 298 733, 2 322 006, 2 527 583, 2 011 696, 2 622 082, 2 091 579, 2 739 888, 2 865 752, 2 956 879 und 3 247 127, den japanischen Patentanmeldungen 28/5731, 31/5920, 31/10 578, 39/22 069, 43/13 168, den GB-PS 396 646, 446 583, 506 385, 515 998, 646 125 und 1 128 113 beschrieben. Bevorzugt werden die aus den US-PS 1 884 035, 2 865 752 und 2 956 879 sowie den japanischen Patentanmeldungen 39/22 069, 43/13 168 sowie der GB-PS 506 385 bekannten Verbindungen.

Beispiele für solche Farbstoffe sind im einzelnen:  
Bis-[3-methyl-1-(4'-sulfophenyl)-2-pyrazolin-5-on-4-yl]-monomethylenoxonol-Dikaliumsalz,  
Tartrazine (C. I.: Acidoyellow-23),  
4-(p-Dimethylaminobenzyliden)-3-methyl-1-(p-sulfophenyl)-2-pyrazolin-5-on-Natriumsalz,  
Bis-[3-carboxy-1-(4-sulfophenyl)-2-pyrazolin-5-on-4-yl]-trimethylenoxonol-Dikaliumsalz,  
2-(p-Dimethylaminostyryl)-1-(4-sulfobenzyl)-6-sulfobenzothiazolumhydroxid,  
Fuchsin-S' (C. I.: Acidoviolet-19),  
Lebensmittelrot 102 oder Brillantpurpur 3R (C. I.: Acidored 18),  
Bis-[3-methyl-1-(4-sulfophenyl)-2-pyrazolin-5-on-4-yl]-pentamethylenoxonol-Dikaliumsalz,  
Bis-[3-methyl-1-(2-hydroxy-3-carboxy-5-sulfophenyl)-2-pyrazolin-5-on-4-yl]-pentamethylenoxonol-Dikaliumsalz,  
Alizarinserestol R (C. I.: 63325),  
wasserfreies 4-[4-Dimethylaminophenyl)-(3,4-disulfomethylphenyl)-methylene]-2,5-cyclohexadien-1-dimethyliminiumhydroxid-Natriumsalz.

Die lichtempfindlichen farbphotographischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien gemäß der Erfindung können durch Auftrag der die verschiedensten beschriebenen photographischen Zusätze enthaltenden Silberhalogenidemulsions-

schichten und erforderlichenfalls sonstiger Schichten auf Schichtträger hergestellt werden. Als Schichtträger werden Barytpapier, mit Polyäthylen kaschiertes Papier, Polypropylen-kunstpapier, Glasplatten, Celluloseacetat-, Cellulosenitrat-, 5 Polyvinylacetal-, Polypropylen-, Polyesterfilme, wie Polyäthylenterephthalatfilme, Polyamidfilme, Polycarbonatfilme und Polystyrol bevorzugt. Je nach dem beabsichtigten Verwendungszweck kann man unter den genannten Trägern beliebig wählen.  
10 Die Schichtträger können erforderlichenfalls vorgestrichen werden. Als geeignete Vorstrichmaterialien seien Mischpolymere aus Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid, Mischpolymere aus Vinylalkoholestern, Mischpolymere aus Acrylsäure oder Methacrylatestern, Mischpolymere mit ungesättigten 15 Carbonsäureeinheiten, Mischpolymere von Dienen, wie Butadien, Mischpolymere von Acetalen, Mischpolymere von ungesättigten Carbonsäureanhydriden, wie Maleinsäureanhydrid, insbesondere Vinylalkoholester, wie Vinylacetat, oder Mischpolymere von Styrol oder Verbindungen desselben nach Ring- 20 öffnung mit Wasser, Alkoholen oder Aminen, Cellulosederivate, wie Nitrocellulose, Diacetylcellulose, Verbindungen mit Epoxyresten, Gelatine oder deformierte Gelatine und Polyolefinmischpolymere genannt. Diese Verbindungen sind in den japanischen Patentanmeldungen 48/14 434, 47/12 433, 48/9965, 25 48/3564, 48/14 185, 47/35 458, 47/35 459, 47/37 921, 47/14 274, 48/24 723, 48/93 672 und 48/89 979 beschrieben. Diese Vorstrichmaterialien können alleine oder erforderlichenfalls in Kombination miteinander verwendet werden. Wie in den japanischen Patentanmeldungen 48/43 122, 48/24 270 und 48/26 124 30 beschrieben ist, können diese Materialien mit Gelatine oder Polyolen gemischt werden. Weiterhin können Mono- oder Polyphenole und ihre chlorsubstituierten Derivate, Vernetzungsmittel (Härtungsmittel) und Metalloxide verwendet werden (beispielsweise japanische Patentanmeldung 48/23 862 und 35 48/592). Beim Vorstreichen (under-coating) der genannten Materialien können diese alleine verwendet werden. Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, den Vorstrich nach und nach mit einer die genannten Materialien enthaltenden Schicht, einer Mischschicht aus Gelatine und den genannten Materialien und einer Gelatineschicht zu bilden. Andererseits kann eine der beiden ersten Schichten und dann eine Gelatineschicht aufgetragen werden. Erforderlichenfalls kann ein mehrschichtiger Vorstrich mit zunehmenden Schichten gebildet werden (vgl. hierzu die japanischen Patentanmeldungen 40 48/85 126, 48/93 672 und 47/19 824). Die Trägeroberfläche kann ferner eine Behandlung, z. B. Koronaentladung, Glühentladung, sonstige elektrische Entladungen, Abflammbehandlung, Oberflächenaufrauhung und Bestrahlung mit UV-Licht, erfahren. Diese Oberflächenbehandlung kann zusätzlich zur Verwendung der genannten Materialien erfolgen.  
45 Die lichtempfindlichen farbphotographischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien gemäß der Erfindung können nach der Belichtung durch übliche bekannte Farbentwicklung entwickelt werden. Bei Umkehrverfahren werden sie z. B. 50 zunächst mit einem Schwarz/Weiss-Negativentwickler entwickelt, dann mit weissem Licht belichtet oder mit einem einen Keimbildner enthaltenden Bad entwickelt und schliesslich mit einer eine Farbentwicklerverbindung enthaltenden alkalischen Farbentwicklerverbindung farbentwickelt.  
55 Die Behandlung des belichteten farbphotographischen Aufzeichnungsmaterials gemäß der Erfindung ist nicht auf irgendwelche Spezialmassnahmen beschränkt. So können die belichteten farbphotographischen Aufzeichnungsmaterialien gemäß der Erfindung beispielsweise nach dem in der US-PS 3 582 322 60 beschriebenen Verfahren, bei welchem nach der Farbentwicklung eine kombinierte Bleichung und Fixierung und erforderlichenfalls eine Wässerung mit Wasser und Stabilisierung durchgeführt werden, oder nach dem in U.S.T. 910 002 beschriebenen

Verfahren, bei welchem nach der Farbentwicklung getrennt gebleicht und fixiert und erforderlichenfalls gewässert und stabilisiert wird, behandelt werden.

Ferner kann auch das zur Behandlung von farbphotographischen Aufzeichnungsmaterialien mit niedrigerem Silbergehalt mittels eines «Verstärkungsmittels», wie Wasserstoffperoxid oder eines Kobaltkomplexes, bekannte Verfahren angewandt werden. Auch bei der Durchführung eines solchen Verfahrens ist es möglich, bei höheren Temperaturen, bei Raumtemperatur oder bei niedrigeren Temperaturen als Raumtemperatur zu arbeiten.

Bei der Hochtemperaturbehandlung lässt sich die aus der US-PS 3 342 596 bekannte Vorhärtung durchführen. Je nach der Art des verwendeten Behandlungsmittels ist es in bestimmten Fällen erforderlich, zusätzliche Bäder, z. B. mehrere Neutralisierbäder, zu verwenden. Für die Praxis eignet sich die Behandlung mit Chemikalien, z. B. Flexcolour-Chemikalien, 3-Chemikalien und ME-4-Chemikalien der Eastman Kodak Company Ltd. In der Regel erzielt man mit diesen Chemikalien gute Ergebnisse. Andererseits kann man auch mit anderen Chemikalien hervorragende Ergebnisse erreichen.

Es gibt die verschiedensten Verfahren zum Weiterbewegen der lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien. Die lichtempfindlichen farbphotographischen Aufzeichnungsmaterialien gemäß der Erfindung können folglich in den verschiedensten Behandlungsvorrichtungen, z. B. maschinellen Hebevorrichtungen, Rinnenbehandlungsvorrichtungen, kontinuierlich arbeitenden Behandlungsvorrichtungen mit sinusförmigem Filmvorschub, Walzentransportbehandlungsvorrichtungen, Bandtransportbehandlungsvorrichtungen und dergleichen, behandelt werden.

Zur Behandlung der lichtempfindlichen farbphotographischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien gemäß der Erfindung eignen sich auch Spezialmassnahmen, wie sie beispielsweise in den japanischen Patentanmeldungen 35/1885, 36/16 989, den US-PS 3 189 452 und 3 607 277 und der japanischen Patentanmeldung 46/40 908 beschrieben sind. Hierbei wird beispielsweise das lichtempfindliche Aufzeichnungsmaterial nicht in ein Behandlungsbad getaucht, sondern mit der Behandlungsflüssigkeit beschichtet oder besprührt.

Es gibt ferner Reproduktionsverfahren für Behandlungsflüssigkeiten und Rückgewinnungsverfahren für sonst stark umweltverunreinigende Chemikalien. Vorzugsweise sind die bei der Entwicklung verwendeten Behandlungsvorrichtungen für solche Verfahren ausgelegt.

Die bei der Entwicklung verwendbaren Behandlungsmittel sind nicht auf irgendwelche Substanzen beschränkt. Als Hauptentwicklerverbindungen können übliche Entwicklerverbindungen verwendet werden. Beispiele hierfür sind:

3-Acetamido-4-amino-N,N-diäthylanilin,  
p-Amino-N-äthyl-N-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-anilinsulfat,  
N,N-Diäthyl-p-phenylenediamin,  
2-Amino-5-diäthylaminotoluol,  
N-Äthyl-N-( $\beta$ -methansulfonamidoäthyl)-3-methyl-4-aminoanilin,  
4-Amino-3-methyl-N-äthyl-N- $\beta$ -äthoxyäthylanilin,  
4-Amino-N-äthyl-3-methyl-N-( $\beta$ -sulfoäthyl)-anilin,  
4-Amino-N,N-diäthylanilinhydrochlorid,  
4-Amino-3-methyl-N,N-diäthylanilinhydrochlorid,  
4-Amino-3-methyl-N-äthyl-N- $\beta$ (methansulfonamido)-äthylanilinsulfathydrat,

4-Amino-3-methyl-N-äthyl-N- $\beta$ -hydroxyäthylanilinsulfat,  
4-Amino-3-dimethylamino-N,N-diäthylanilinsulfathydrat,  
4-Amino-3-methoxy-N-äthyl-N- $\beta$ -hydroxyäthylanilinhydrochlorid,  
4-Amino-3- $\beta$ -(methansulfonamido)-äthyl-N,N-diäthylanilindihydrochlorid,  
4-Amino-N-äthyl-N-(2-methoxyäthyl)-m-toluidinsulfonat.

Besonders gut geeignete Entwicklerverbindungen sind bei-

spielsweise in der japanischen Patentanmeldung 48/64 932, in «J. Am. Chem. Soc.», Band 73, Seiten 3100 bis 3125 (1951) und von K. E. Mees und T. H. James in «Theory of Photographic Processes», 3. Auflage, Seiten 278 bis 311 (1966) beschrieben.

Als Bleichmittel können Bichromate, Hexacyanoferrate, Permanganate, Ferrichloride, Halogene, Perschwefelsäure, Wasserstoffperoxid oder Polyaminocarbonsäure, z. B. ein Eisenkomplex der Äthylendiamintetraessigsäure, ein Trichloressigsäureeisensalz oder ein Weinsäureeisensalz (vgl. DE-PS 866 605), ein Kobalt-salz (vgl. DE-PS 954 475 und GB-PS 777 635) verwendet werden. Es können als Bleichmittel vom Chinontyp auch die aus den US-PS 2 507 183 und 2 529 981 bekannten Verbindungen, als Nitrosoverbindungen die aus der US-PS 2 705 201 bekannten Verbindungen, als Kupferkomplexsalze die aus der GB-PS 774 194 und 1 032 024 sowie der japanischen Patentanmeldung 35/1478 bekannten Verbindungen und als Halogensäureverbindungen die aus der US-PS 3 264 107 und der japanischen Patentanmeldung 41/11 068 bekannten Verbindungen wirksam verwendet werden. Ferner können die bekannten Fixiermittel, wie Thiosulfatsalze, Thiocyanäuresalze, beispielsweise Thioätherpolycarbonsäuren (vgl. US-PS 2 748 000), und die aus der japanischen Patentanmeldung 47/330 bekannten Bisulfonylkalanverbindungen verwendet werden.

Es können auch die verschiedensten Beschleuniger für andere Bleich- oder Fixiermittel verwendet werden. Diese Beschleuniger können insbesondere in mehrmals verwendeten Bleich/Fixer-Bädern enthalten sein. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Polyäthylenoxidverbindungen, Thioharnstoffverbindungen, Mercaptoverbindungen, Aminverbindungen, Oniumverbindungen und Seleniumverbindungen (vgl. GB-PS 746 567, japanische Patentanmeldung 45/8506, GB-PS 1 138 842, japanische Patentanmeldung 45/8836, 46/556, DE-PS 2 139 401, japanische Patentanmeldungen 46/280, 47/7324 und 47/7325).

Bei der Zubereitung von in der Praxis verwendbaren Behandlungsbädern unter Verwendung dieser Chemikalien können weitere zusätzliche Chemikalien, beispielsweise Phosphorsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Borsäure und Alkalimetall- oder Ammoniumsalze, mitverwendet werden. Weiterhin können den Entwicklern Antioxidantien, Entwicklungsbeschleuniger und dergleichen einverleibt werden. Bei der Entwicklung können dann derartig modifizierte Behandlungsbäder erfolgreich verwendet werden.

In lichtempfindlichen farbphotographischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien gemäß der Erfindung kann die Menge an EIE-Materialien der Formel I je nach dem beabsichtigten Zweck, d. h. je nachdem, ob ein Interbildeffekt oder Intrabildeffekt gewünscht wird, und/oder je nach den verwendeten Emulsionsarten und Verbindungen, sehr verschieden sein. Vorzugsweise wird (werden) pro kg Emulsion 0,1 bis 10 g Verbindung der Formel I verwendet. Man erreicht bei Verwendung der Verbindungen der Formel I in weit geringeren Mengen weit bessere Bilder als mit den bekannten EIE-Verbindungen. Die Menge an mitverwendetem Härtungsmittel ist nicht kritisch, zweckmässigerweise wird (werden) jedoch auf die trockene Gelatine 0,01 bis 100 g, vorzugsweise 0,01 bis 10 g, Härtungsmittel verwendet.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

### Beispiel 1

#### Lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial A:

Eine Mischung aus 20 ml Tricresylphosphat und 60 ml Äthylacetat wurde mit 15 g des Kupplers M-1 und 5 g des Kupplers CM-1 versetzt. Nachdem die beiden Kupplerverbindungen durch Erwärmen auf eine Temperatur von 60 °C vollständig in Lösung gegangen waren, wurde die erhaltene Lösung mit 5 ml einer 10%igen wässrigen Lösung eines handelsüblichen Alkyl-

naphthalinsulfonats und 200 ml einer wässrigen Gelatinelösung versetzt, worauf das Ganze in einer Kolloidmühle zu einer Kupplerdispersion emulgiert wurde. Die erhaltene Dispersion wurde in 1 kg einer hoch-grünempfindlichen Silberjodbromid-gelatineemulsion eingetragen. Nach Zugabe eines üblichen Stabilisators und Streckmittels wurden der Emulsion 10 mg/g Gelatinemucochlorösäure (Verbindung H-5) zugesetzt. Die erhaltene Mischung wurde zur Herstellung des gewünschten lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials auf einen Celluloseacetatfilmschichtträger aufgetragen und getrocknet.

#### Lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial B:

Das lichtempfindliche Aufzeichnungsmaterial B wurde in entsprechender Weise wie das lichtempfindliche Aufzeichnungsmaterial A hergestellt, wobei jedoch zusätzlich 1,0 g 2-Äthoxy-5-oxo-1-(4-[2-(3-n-pentadecylphenoxy)-butyrylamido]-phenyl)-4-(1-phenyl-5-tetrazolylthio)-2-pyrazolinkuppler mitverwendet wurde.

#### Lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial C:

Das lichtempfindliche Aufzeichnungsmaterial C wurde in entsprechender Weise wie das lichtempfindliche Aufzeichnungsmaterial A hergestellt, wobei 1,0 g der Verbindung D-4 mitverwendet wurde.

Nach der Herstellung der drei verschiedenen lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien wurden diese gleichzeitig durch einen Stufenkeil hindurch belichtet und dann in der folgenden Weise farbentwickelt:

Behandlung bei einer Temperatur von 38 °C	Behandlungs-dauer
Farbentwicklung	3 min 15 s
Bleichen	6 min 30 s
Wässern	3 min 15 s
Fixieren	6 min 30 s
Wässern	3 min 15 s
Stabilisieren	1 min 30 s

Es wurden die Behandlungslösungen der folgenden Zusammensetzungen verwendet:

#### Farbentwickler:

4-Amino-3-methyl-N-äthyl-N-(β-hydroxyäthyl)-anilinsulfat	4,8 g
wasserfreies Natriumsulfit	0,14 g
Hydroxylamin · ½ Sulfat	1,98 g
Schwefelsäure	0,74 mg
wasserfreies Kaliumcarbonat	28,85 g
wasserfreies Kaliumhydrogencarbonat	3,46 g
wasserfreies Kaliumsulfat	5,10 g
Kaliumbromid	1,16 g
Natriumchlorid	0,14 g
Nitritotriessigsäure-Trinatriumsalz (Monohydrat)	1,20 g
Kaliumhydroxid	1,48 g
Wasser aufgefüllt auf	1 l

#### Bleibbad:

Äthylendiamintetraessigsäure-Eisenammonium-salz	100,0 g
Äthylendiamintetraessigsäure-diammoniumsalz	10,0 g
Ammoniumbromid	150,0 g
Eisessig	10,0 ml
mit Wasser aufgefüllt auf	1 l

Der pH-Wert des Bleichbads war durch Zusatz von wässrigem Ammoniak auf 6,0 eingestellt worden.

#### Fixierbad:

Ammoniumthiosulfat	175,0 g
wasserfreies Natriumsulfit	8,6 g
Natriummetasulfit	2,3 g
mit Wasser aufgefüllt auf	1 l

Der pH-Wert des Fixierbades war durch Zusatz von Essigsäure auf 6,0 eingestellt worden.

#### Stabilisierbad:

Formalin (37%ige wässrige Lösung)	1,5 ml
Konidax (hergestellt von der Firma Konishiroku Photo Industry Co., Ltd.)	7,5 ml
mit Wasser aufgefüllt auf	1 l

Hierauf wurden die Empfindlichkeit (S), der Schleier (F), der Gamma-Wert ( $\gamma$ ), die maximale Dichte ( $D_{max}$ ) und das Korn der mit den verschiedenen lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien erhaltenen Farbbilder ermittelt. Weiterhin wurden die entsprechenden Eigenschaften ermittelt, nachdem die verschiedenen lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien 3 Tage lang bei einer Temperatur von 55 °C in einer relativen Feuchtigkeit von 80% liegen gelassen und dann anschliessend in der geschilderten Weise weiterbehandelt worden waren. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt. Die Empfindlichkeit ist definiert als die relative Empfindlichkeit des jeweiligen lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, bezogen auf einen Wert von 100 unmittelbar nach der Herstellung. Das Korn ist definiert als das 1000fache eines variablen Standardunterschieds im Dichtewert, der bei der Sicht mit einem Mikrodensitometer mit 25 µm Rundsiebdurchmesser ermittelt wurde.

Tabelle I

Licht-empfindli-ches Auf-zeichnungs-mate-rial	unmittelbar nach der Herstellung				nach 3tägiger Lagerung bei einer Temperatur von 55 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 80%				Korn (RMS)
	S	F	$\gamma$	$D_{max}$	S	F	$\gamma$	$D_{max}$	
A	100	0,12	0,9	2,0	96	0,16	0,88	2,0	56
B	65	0,07	0,7	1,5	30	0,23	0,52	1,3	43
C	95	0,06	0,85	1,9	95	0,10	0,84	1,8	41

Aus Tabelle I geht hervor, dass das Korn des lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials A schlecht und die Farbempfindlichkeit des lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials B niedrig ist. Ihre Desensibilisierung wird durch die Wärmebehandlung noch weiter verstärkt. Ferner ist eine ungewöhnlich starke Verschleierung feststellbar. Aus Tabelle I geht aber auch hervor, dass das lichtempfindliche Aufzeichnungsmaterial C gemäss der Erfindung ohne Desensibilisierung sehr gute Ergebnisse lieferte.

#### Beispiel 2

Zur Herstellung eines lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials D wurden die folgenden Schichten nacheinander auf einen aus einem Celluloseacetatfilm bestehenden Schichtträger aufgetragen.

#### Schicht 1: Antilichthofschicht

Schwarzes kolloidales Silber wurde in einer wässrigen Gelatinelösung dispergiert, worauf die erhaltene Dispersion in der Weise auf den Filmschichtträger aufgetragen wurde, dass pro m<sup>2</sup> Trägerfläche 3 g Gelatine und 0,3 g Silber entfielen.

Schicht 2: Ein blaugrünes Bild bildende rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht

Eine Mischung aus 5 g des Kupplers CC-5, 20 g des Kupplers C-1 und 2 g der EIE-Verbindung D-5 wurde in Tricresylphosphat gelöst, worauf die erhaltene Lösung in einer wässrigen Gelatinelösung dispergiert wurde.

Die die zubereitete Dispersion enthaltende Silberjodbromidgelatineemulsion wurde derart aufgetragen, dass pro m<sup>2</sup> Trägerfläche 4,5 g Gelatine, 3,4 g Silber und 1,4 g Blaugrünkuppler entfielen.

#### Schicht 3: Zwischenschicht

Eine wässrige Gelatinelösung wurde derart aufgetragen, dass pro m<sup>2</sup> Trägerfläche 1,3 g Gelatine entfielen.

#### Schicht 4: Ein purpurrotes Bild bildende grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht

Eine Mischung aus 25 g des Kupplers M-3 5 g des Kupplers CM-2 und 2 g der EIE-Verbindung D-4 wurde in Tricresylphosphat gelöst, worauf die erhaltene Lösung in einer wässrigen Gelatinelösung dispergiert wurde. Die die zubereitete Dispersion enthaltende Silberjodbromidgelatineemulsion mit 6 Mol.-% Silberjodbromid wurde derart aufgetragen, dass pro m<sup>2</sup> Trägerfläche 5,0 g Gelatine, 3,2 g Silber und 1,2 g einer Mischung der EIE-Verbindungen als Purpurrotkuppler entfielen.

#### Schicht 5: Zwischenschicht

Eine wässrige Gelatinelösung wurde derart aufgetragen, dass pro m<sup>2</sup> Trägerfläche 1,3 g Gelatine entfielen.

#### Schicht 6: gelbe Filterschicht

Gelbes kolloidales Silber wurde in einer wässrigen Gelatinelösung dispergiert, worauf die erhaltene Dispersion derart aufgetragen wurde, dass pro m<sup>2</sup> Trägerfläche 0,1 g Silber und 1,3 g Gelatine entfielen.

#### Schicht 7: Ein gelbes Bild bildende blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht

30 g des Kupplers Y-5 wurden in Dibutylphthalat gelöst, worauf die erhaltene Lösung in einer wässrigen Gelatinelösung dispergiert wurde. Die die zubereitete Dispersion enthaltende Silberjodbromidgelatineemulsion mit 7 Mol.-% Silberjodbromid wurde derart aufgetragen, dass pro m<sup>2</sup> Trägerfläche 4,0 g Gelatine, 1,0 g Silber und 1,6 g Gelbkuppler entfielen.

#### Schicht 8: Schutzschicht

Eine wässrige Gelatinelösung wurde derart aufgetragen, dass pro m<sup>2</sup> Trägerfläche 1,3 g Gelatine entfielen.

Als Härtungsmittel in den einzelnen Schichten wurden pro 5 g Gelatine 20 mg 1,2-Bis-(vinylsulfonyl)-äthan (Verbindung H-22) verwendet.

Als Vergleichsmaterial wurde ein lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial E entsprechend dem lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterial D hergestellt, wobei jedoch anstelle 10 der Verbindung D-5 in Schicht 2 (des lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials D) 1-Oxy-4-(1-phenyl-5-tetrazolylthio)-N-(2-n-tetradexyloxyphenyl)-2-naphthoamid und anstelle der Verbindung D-4 in Schicht 4 (des Aufzeichnungsmaterials D) 3-Äthoxy-5-oxo-1-(4-[2-(3-n-pentadecylphenoxy)-butanamido]-phenyl)-4-(1-phenyl-5-tetrazolylthio)-2-pyrazolin verwendet 15 wurden.

Die beiden lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien wurden in der in Beispiel 1 geschilderten Weise belichtet und dann auf die photographischen Eigenschaften der Purpurrot-20 und Blaugrünbilder hin untersucht. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt. In der Tabelle bedeutet M das purpurrote Kupplerbild, C das blaugrüne Kupplerbild. Die Empfindlichkeit stellt die relative Empfindlichkeit unter Bezugnahme auf einen Ausgangswert von 100 25 dar.

Tabelle II

30 Lichtemp- findliches Aufzeich- nungsmate- rial	S	F	D <sub>max</sub>			Korn (RM-S)		
			M	C	M	C	M	C
D	100	100	0,14	0,11	2,1	1,8	45	60
E	95	92	0,16	0,13	1,8	1,6	48	65

40

Aus Tabelle II geht hervor, dass das lichtempfindliche Aufzeichnungsmaterial D gemäss der Erfahrung dem lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterial E in der Empfindlichkeit, dem 45 Schleier und dem Korn überlegen ist.