

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84810036.8

51 Int. Cl.³: G 03 C 5/52

22 Anmeldetag: 20.01.84

30 Priorität: 26.01.83 CH 425/83

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 29.08.84 Patentblatt 84/35

84 Benannte Vertragsstaaten:
 BE CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: CIBA-GEIGY AG
 Postfach
 CH-4002 Basel(CH)

72 Erfinder: Fryberg, Mario, Dr.
 sur le Village
 CH-1724 Praroman-le-Mouret(CH)

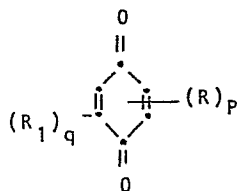
72 Erfinder: Schaller, Heinrich, Dr.
 Beaumont 3
 CH-1700 Fribourg(CH)

72 Erfinder: Steiger, Rolf, Dr.
 Russille
 CH-1724 Praroman(CH)

72 Erfinder: Peter, Heinz, Dr.
 Tulpenweg 5
 CH-4310 Rheinfelden(CH)

54 Photographisches Material für das Silberfarbbleichverfahren.

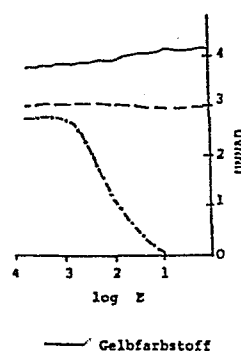
57 Photographisches Silberfarbbleichmaterial, das eine Verbindung der Formel



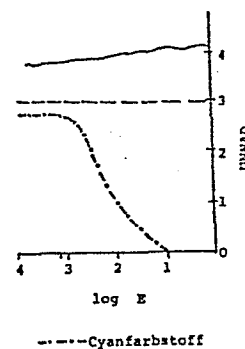
worin R substituiertes Alkyl, R₁ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, p 1 oder 2, q 0 oder 1, wobei p+q 1 oder 2 sein muss, und n 1 bis 20 ist, oder ein Salz dieser Verbindung enthält.

Die verwendeten Benzochinone desaktivieren Bleichkatalysatoren, die über die durch Entwicklung des belichteten Materials entstandenen Silberbildbezirke hinaus diffundieren. Das diese Verbindungen enthaltende Silberfarbbleichmaterial zeichnet sich deshalb durch hohen Kontrast, hohe Bildschärfe und gute Farbwiedergabe aus.

FIGUR 1



FIGUR 3



CIBA-GEIGY

Basel (Schweiz)

8-14297/+

Photographisches Material für das Silberfarbbleichverfahren.

Die vorliegende Erfindung betrifft photographisches Material für das Silberfarbbleichverfahren, das in mindestens einer Schicht mindestens einen Bleichhemmer enthält.

Beim Silberfarbbleichverfahren wird bekanntlich im belichteten Material zunächst mit einem Schwarz-Weiss-Entwickler ein negatives Silberbild entwickelt. Das Material wird dann gebleicht, wobei das Silber des Silberbildes zu einem Silbersalz oxydiert (gebleicht) und gleichzeitig der Farbstoff entsprechend den ursprünglichen Silberbildbezirken (bildweise) reduziert (gebleicht) wird. Anschliessend wird das noch vorhandene Silbersalz durch Fixieren entfernt und das Material gewaschen. Zum Bleichen werden in der Regel ein oder mehrere Farbbleichkatalysatoren verwendet, z.B. Chinoxaline, Pyrazine oder Phenazine, die z.B. in DE-B- 1547720 und DE-B- 1547759 beschrieben sind.

Für das Silberfarbbleichverfahren besonders geeignete Aufzeichnungsmaterialien enthalten auf einem Schichtträger rot-, grün- und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten, welche bleichbare Blaugrün-(Cyan)Farbstoffe, Purpur-(Magenta)Farbstoffe und Gelb-(Yellow)-Farbstoffe enthalten.

Gegebenenfalls können diese Farbstoffe auch in separaten Schichten untergebracht werden, die den Silberhalogenidemulsionssichten benachbart sind.

Bei der Bleichung des Silbers werden die Bleichkatalysatoren in den Silberbildbezirken reduziert. In reduzierter Form beschleunigen die Bleichkatalysatoren die Farbstoffbleichung in den belichteten Bezirken. Zur Herstellung eines scharfen und kontrastreichen Bildes ist es erwünscht, dass der Farbstoff nur in den Silberbildbezirken gebleicht wird. Es hat sich jedoch gezeigt, dass reduzierte Bleichkatalysatoren auch in benachbarte Schichten hineindiffundieren und dort eine Bleichung von Farbstoffen verursachen können. Dies führt zu einer unerwünschten Reduzierung der Farbstoffdichte in dieser Schicht und schliesslich zu einer Farbverfälschung im Farbbild.

Zur Lösung dieses Problems wird in US-A-3457074 bereits die Verwendung von p-Chinonen mit einer Ballastgruppe vorgeschlagen. Diese diffusionsfesten Oxydationsmittel können die reduzierten Bleichkatalysatoren teilweise oxidieren und damit als solche wirkungslos machen. Der Nachteil dieser Chinone liegt allerdings darin, dass ihre Wirksamkeit gering ist und sie in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Es muss deshalb eine grosse Menge Lösungsmittel verwendet werden, um eine optimale Verteilung der Chinone in der photographischen Schicht zu erreichen und auch um das Auskristallisieren dieser Verbindungen zu verhindern.

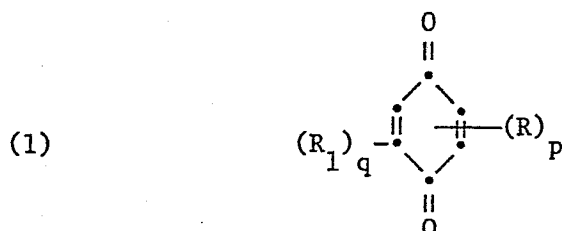
Anstelle von p-Chinonen werden gemäss US-A-3782948 Nitroverbindungen als Oxydationsmittel eingesetzt. Die mit diesen Verbindungen erzielten Resultate sind jedoch unbefriedigend. Ausserdem lassen sich die Nitroverbindungen nicht in allen Fällen in der gewünschten Verteilung in die photographischen Schichten einarbeiten.

Zweikernige Heterocyclen finden gemäss DE-A-2.949.167 Verwendung. Diese haben jedoch den Nachteil, dass sie die Kinetik der Silberentwicklung in ungünstigem Sinne beeinflussen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, die unerwünschte Bleichung von Bildfarbstoffen durch diffundierende, reduzierte Bleichkatalysatoren zu verhindern und gleichzeitig die Nachteile

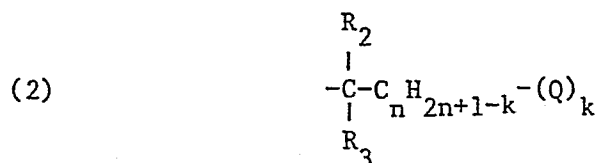
der bisher vorgeschlagenen Lösungen möglichst weitgehend zu überwinden. Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass man 1,4-Benzochinone in Silberfarbbleichmaterialien einarbeitet. Diese Verbindungen sind in der Regel diffusionsfest und zeichnen sich durch eine gute bleichhemmende Wirkung aus.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein photographisches Silberfarbbleichmaterial, das in mindestens einer Schicht mindestens eine Verbindung der Formel



enthält, worin

R ein Rest der Formel



ist, worin

Q $-\text{CO}_2\text{R}_4$ oder $-\text{CONR}_4\text{R}_5$ ist, worin

R_4 Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, welches unsubstituiert oder substituiert ist mit $-\text{OR}_6$, worin R_6 Cycloalkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, welches unsubstituiert oder mit 1 oder 2 Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, oder Aralkyl mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen ist; und welches gegebenenfalls 1 bis 5 Sauerstoffatome enthält, oder R_4 Alkenyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, welches unsubstituiert oder substituiert ist mit Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen, ein heterocyclischer Ring, der ein Sauerstoffatom oder Stickstoffatom

enthält und der unsubstituiert oder substituiert ist mit 1 oder 2 Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder Methyl substituiert mit einem 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der ein Sauerstoffatom enthält und der unsubstituiert oder substituiert ist mit 1 oder 2 Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, bedeutet,

R_5 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder

R_4 und R_5 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der unsubstituiert oder substituiert ist mit 1 oder 2 Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

oder Q -OX ist, worin

X R_5 oder $-COR_7$ ist, worin R_5 die angegebene Bedeutung hat, und R_7 Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen oder Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, welches unsubstituiert oder substituiert ist mit 1 oder 2 Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

oder Q $-NR_8R_9$ ist, worin

R_8 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R_9 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $-COR_7$, worin R_7 die angegebene Bedeutung hat, bedeutet, oder

R_8 und R_9 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der unsubstituiert oder substituiert ist mit 1 oder 2 Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

oder Q $-P(O)(OR_{10})([O]_xR_{11})$ ist, worin

x 0 oder 1 ist, und wenn x 1 ist, R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, oder

R_{10} und R_{11} eine Alkylengruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bilden, die unsubstituiert oder substituiert ist mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit je 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder wenn x 0 ist,

R_{10} Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R_{11} unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet,

oder $Q -SO_2R_{12}$ ist, worin

R_{12} Hydroxyl, Chlor oder $-NR_5R_7$ ist, worin R_5 und R_7 die angegebenen Bedeutungen haben, wobei R_1 ein Rest der Formel (2) ist, wenn R_{12} Hydroxyl ist,

oder Q Cyano ist,

R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen sind, und, wenn $Q -CO_2R_4$ ist, entweder R_2 oder R_3 gegebenenfalls mit $-CO_2R_4$ substituiert ist, oder R_2 und R_3 können zusammen mit dem Rest der Formel $-C_nH_{2n+1-k}$ einen Cycloalkylrest mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen bilden, der mit 1 oder 2 Gruppen der Formel $-CO_2R_4$ substituiert ist, worin R_4 die angegebene Bedeutung hat,

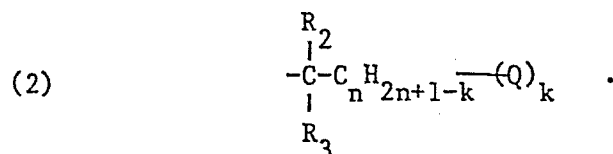
R_1 Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein Rest der Formel (2) ist,

p 1 oder 2, q 0 oder 1, wobei $p+q$ 1 oder 2 sein muss, n 1 bis 20 und k 1 oder 2 ist,

oder ein Salz der Verbindung der Formel (1) enthält.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemässen Materials, die Verwendung der 1,4-Benzochinone in photographischem Silberfarbbleichmaterial und das mit diesem Material hergestellte photographische Bild.

In Formel (1) bedeuten R Alkyl, vorzugsweise der Formel



Darin bedeutet Q eine Gruppe der Formel $-CO_2R_4$ oder $-CONR_4R_5$.

R_4 ist Wasserstoff oder Alkyl, vorzugsweise mit 1 bis 20, insbesondere 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Geeignete Alkylreste sind z.B. Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Hexadecyl, Octadecyl und Eicosyl. Die Alkylreste R_4 können auch in Form ihrer verzweigten Isomere vorliegen. Die Alkylreste können ferner 1 bis 5 Sauerstoffatome in der Kohlenstoffkette enthalten, wie z.B. $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_3$ oder $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{CH}_3$. Gegebenenfalls sind die Alkylreste R_4 substituiert. Als Substituent kommt z.B. die Gruppe der Formel $-\text{OR}_6$ in Frage. Darin bedeutet R_6 Cycloalkyl, vorzugsweise mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, z.B. Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl und Cyclooctyl. R_6 ist ferner Alkenyl, vorzugsweise mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen. Geeignete Alkenylreste lassen sich von den für R_4 genannten Alkylresten ableiten. Desweiteren bedeutet R_6 Aryl mit vorzugsweise 6 bis 10 Kohlenstoffatomen wie z.B. Phenyl oder Naphthyl. Diese Arylreste können mit vorzugsweise 1 oder 2 weiteren Alkylgruppen substituiert sein, wobei vor allem Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie z.B. Methyl, Aethyl, Propyl oder Butyl in Frage kommen. R_6 ist ferner Aralkyl. Geeignete Aralkylreste enthalten 7 bis 13 Kohlenstoffatome wie z.B. Benzyl, Naphthylmethyl, Phenyläthyl oder Benzhydryl. R_4 bedeutet auch Alkenyl, wobei geeignete Alkenylgruppen 3 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten. Diese lassen sich von den genannten Alkylresten ableiten. In der Bedeutung von Cycloalkyl enthält R_4 3 bis 12 Kohlenstoffatome, wobei Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cyclooctyl besonders bevorzugt sind. Als Arylgruppen R_4 kommen vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen in Frage, beispielsweise Phenyl und Naphthyl, wobei diese Gruppen mit Alkylresten wie z.B. Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl und deren Isomere substituiert sein können. R_4 ist ferner eine Aralkylgruppe, die vorzugsweise 7 bis 13 Kohlenstoffatome enthält. Geeignete Aralkylgruppen sind solche, wie sie für R_6 aufgezählt sind. Eine weitere Bedeutung von R_4 ist ein 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer Ring, der ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom enthält, beispielsweise Tetrahydrofuranyl oder Tetrahydropyranyl sowie Piperidinyll oder Pyrrolidinyl, wobei die Ringe mit vorzugsweise 1 bis 4 Alkylgruppen mit (je) 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein können. R_4 ist auch eine Methylgruppe,

die mit einem der genannten heterocyclischen Ringe substituiert ist. Beispielsweise kann R_4 also Furfuryl oder Tetrahydrofurfuryl bedeuten. Auch diese Reste können mit vorzugsweise 1 oder 2 Alkylgruppen mit (je) 1 bis 4 Kohlenstoffatomen weiter substituiert sein.

R_5 in der Formel $-\text{CONR}_4R_5$ ist Wasserstoff oder Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Geeignete Alkylreste sind solche, wie sie für R_4 aufgezählt sind.

R_4 und R_5 bilden zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring. Pyrrolidinyl, Piperidinyl oder Morpholinyl kommen beispielsweise in Frage. Die Ringe können mit vorzugsweise 1 oder 2 Alkylgruppen substituiert sein, wobei die Alkylgruppen in der Regel 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten.

Des weiteren ist Q eine Gruppe der Formel $-\text{OX}$, worin X die Bedeutung von R_5 - wie oben definiert, insbesondere aber Alkyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff, - oder $-\text{COR}_7$ hat. R_7 ist Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Geeignete Alkylreste sind solche, wie sie für R_4 aufgezählt sind, insbesondere solche mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei Methyl besonders bevorzugt ist. Ferner ist R_7 Alkenyl, vorzugsweise mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen. Diese Alkenylreste lassen sich von den genannten Alkylresten ableiten. In der Bedeutung von Cycloalkyl mit vorzugsweise 3 bis 12 Kohlenstoffatomen ist R_7 vor allem Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cyclooctyl. Geeignete Aralkylgruppen R_7 , die vorzugsweise 7 bis 13 Kohlenstoffatome enthalten, sind solche, wie sie für R_6 aufgezählt sind. R_7 ist ferner Aryl mit vorzugsweise 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Phenyl und Naphthyl. Die Arylgruppen sind gegebenenfalls mit 1 oder 2 Alkylgruppen, vorzugsweise mit (je) 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert.

Q ist ferner eine Gruppe der Formel $-\text{NR}_8R_9$, worin R_8 neben Wasserstoff Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie z.B.

Methyl, Aethyl, Propyl oder Butyl oder Isomere davon, und R_9 Wasserstoff oder Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Rest der Formel $-COR_7$, worin R_7 die angegebene Bedeutung hat, ist. R_8 und R_9 können zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls mit 1 oder 2 Alkylgruppen, die vorzugsweise (je) 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten, substituiert ist. Bevorzugte Ringe sind z.B. Pyrrolidinyl, Piperidinyl oder Morpholinyl.

Q bedeutet auch einen Rest der Formel $-P(O)(OR_{10})([O]_xR_{11})$, worin x 0 oder 1 ist. Wenn x 1 ist, bedeuten R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei die für R_4 genannten Alkylreste besonders geeignet sind. R_{10} und R_{11} können auch, wenn x 1 ist, eine Alkylkette bilden, die vorzugsweise 2 oder 3 Kohlenstoffatome enthält, wobei diese wiederum mit einem der genannten Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatome substituiert sein kann. Wenn x 0 ist, bedeutet R_{10} Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Geeignete Alkylreste R_{10} sind solche, wie sie für R_4 genannt sind. R_{11} ist, wenn x 0 bedeutet, Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkylreste vorzugsweise unverzweigt sind.

Des weiteren ist Q eine Gruppe der Formel $-SO_2R_{12}$, worin R_{12} Hydroxyl, Halogen wie z.B. Chlor, oder $-NR_5R_7$ ist, worin R_5 und R_7 die angegebenen Bedeutungen haben. Wenn R_{12} Hydroxyl ist, ist R_1 ein Rest der Formel (2).

Q bedeutet ferner Cyano.

R_2 und R_3 in Formel (2) sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl, vorzugsweise mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Pentyl oder deren Isomere, wobei Methyl besonders bevorzugt ist. Falls Q $-CO_2R_4$ bedeutet, ist entweder R_2 oder R_3 gegebenenfalls mit $-CO_2R_4$ substituiert, wobei die beiden Substituenten R_4 unabhängig voneinander die genannten Bedeutungen haben. R_2

und R_3 können auch in der Weise an das $C_n H_{2n+1-k}$ -Gerüst gebunden sein, dass ein Cycloalkylrest vorzugsweise mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen gebildet wird, der mit 1 oder 2 $CO_2 R_4$ -Gruppen substituiert ist. Die beiden Substituenten R_4 haben unabhängig voneinander die ihnen zugeordneten Bedeutungen.

n ist vorzugsweise eine Zahl von 1 bis 20, insbesondere 3 bis 7, und p und k sind 1 oder 2, vorzugsweise jedoch 1.

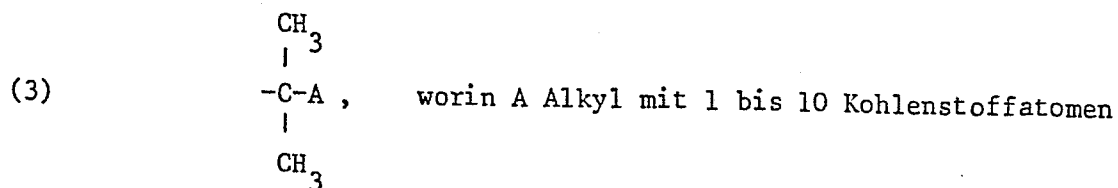
q ist 0 oder vorzugsweise 1.

R_1 in Formel (1) ist Alkyl. Geeignete Alkylreste enthalten 1 bis 8 Kohlenstoffatome und sind z.B. Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl oder deren Isomere. R_1 ist ferner ein Rest der Formel (2), wobei in diesem Falle R_1 und R gleich oder verschieden voneinander sein können. Besonders geeignete Reste R_1 sind Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei verzweigte Isomere, wie z.B. *t*-Butyl, bevorzugt sind.

Die Verbindungen der Formel (1) können auch in Form von Salzen vorliegen.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (1) zur Verwendung in photographischen Silberfarbbleichverfahren sind solche, worin R die 2- und R_1 die 5-Stellung besetzt.

In geeigneten Materialien bedeutet R in den Verbindungen der Formel (1) einen Rest der Formel



ist.

Vorzugsweise ist Q in dem Substituenten R der Verbindung der Formel (1) $-CO_2 R_4$, $-OCOR_7$ oder Cyano, wobei R_4 und R_7 die angegebenen Bedeutungen

haben.

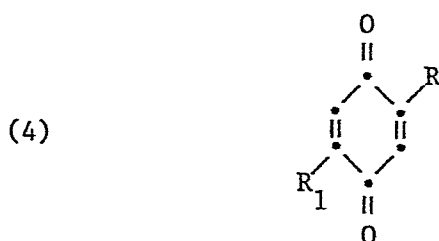
In besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (1) ist R ein Rest der Formel (2), worin Q $-\text{CO}_2\text{R}_4$, worin R_4 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, welches unsubstituiert oder substituiert ist mit Cycloalkyloxy mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Aryloxy mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen; Cycloalkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen oder Methyl substituiert mit einem 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der ein Sauerstoffatom enthält und unsubstituiert ist, bedeutet, oder Q $-\text{OCOR}_7$ ist, worin R_7 Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen oder unsubstituiertes Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R_1 ein Rest der Formel (2) ist, worin Q die angegebene Bedeutung hat,

R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen sind, und

p, q, k und n die angegebenen Bedeutungen haben.

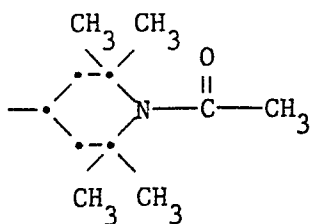
Eine weitere Gruppe besonders geeigneter Verbindungen der Formel (1) stellen die Verbindungen der Formel



dar,

worin R ein Rest der Formel (2) ist, worin Q $-\text{CO}_2\text{R}_4$, worin R_4 Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, oder $-\text{OCOR}_7$, worin R_7 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R_1 ein Rest der Formel (2) ist, worin Q die angegebene Bedeutung hat, R_2 und R_3 jeweils Methyl sind, p, q und k jeweils 1 sind und n 1 bis 10 ist, sowie jene Verbindungen der Formel (4) dar, worin R_4 Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl oder ein Rest der Formel

- 11 -



ist, oder $-\text{OCOR}_7$, worin R_7 Methyl oder Phenyl ist, oder Alkoxy mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyl ist, R_1 t-Butyl oder ein Rest der Formel (2) ist, worin Q die angegebene Bedeutung hat, R_2 und R_3 Methyl sind, p, q und k 1 sind und n 3 bis 7 ist.

Bevorzugte Alkoxygruppen Q sind solche mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Die in photographisches Silberfarbbleichmaterial eingearbeiteten Chinone der Formel (1) stellen gute Bleichhemmer dar, die in der Lage sind, reduzierte, d.h. aktive Bleichkatalysatoren, zu oxidieren.

Die Chinone werden in bekannter Weise in Form von Dispersionen oder Emulsionen in das photographische Material eingearbeitet. In den meisten Fällen können sie ohne hochsiedende Lösungsmittel, wie Di-n-butylphthalat oder Tri-o-kresylphosphat dispergiert werden. Beispielsweise werden 2,5 g Chinon bei etwa 40°C in 10 ml Aethylacetat gelöst. Diese Lösung gibt man zu einer vorzugsweise ebenfalls 40°C warmen Lösung aus 2 g Gelatine in etwa 25 ml Wasser und 1 ml Netzmittel, z.B. Natriumsalz der Diisobutylnaphthalinsulfonsäure in Form einer 8 %igen wässrigen Lösung und dispergiert etwa 4 Minuten mittels Ultraschall. Anschliessend wird das Aethylacetat verdampft. Die Menge an Chinon ist jedoch abhängig vom Typ der photographischen Schicht, in die die Verbindungen eingearbeitet werden sollen. Sie kann in weiten Grenzen variieren. Im allgemeinen werden 0,01 bis 5 g pro m² Chinon in die entsprechende Schicht eingebracht. Die Wirksamkeit der erfindungsgemässen Chinone hängt ausserdem von der Teilchengrösse der Dispersion ab.

In einem Mehrschichtenmaterial können die Chinone je nach dem gewünschten Effekt allen Schichten oder nur einzelnen Schichten, z.B. Silberhalogenidemulsions-, Farbstoff-, Silberhalogenidemulsionsfarbstoff-,

Zwischen- oder Hilfsschichten zugesetzt werden.

In Mehrfarbenmaterialien werden die Chinone vorzugsweise in die silberhalogenid- und farbstofffreien Gelatinezwischen-schichten eingebracht, um eine Diffusion von reduziertem Bleichkatalysator von einer Farbschicht zur anderen zu verhindern. Dies gilt insbesondere für Materialien, die Silberhalogenidemulsionsschichten ohne Farbstoff enthalten. In diesem Fall genügen im allgemeinen 0,2 bis 0,5 g Chinon pro m² Schichtfläche, um eine Bleichkopplung zwischen zwei Farbschichten völlig zu verhindern. Die erfindungsgemäss verwendeten Chinone erlauben zudem die Schichtdicke dieser Gelatinezwischen-schichten auf ein Minimum zu reduzieren.

In den Figuren 1 bis 3 werden die aus Farbkeilen von Mehrfarbenmaterialien (siehe Beispiel 3) ermittelten Farbdichten dargestellt. Die Figuren 1 und 2 veranschaulichen Ergebnisse, die mit photographischen Materialien ohne Bleichhemmer erhalten werden. Figur 3 betrifft die mit einem erfindungsgemässen Material (mit Bleichhemmer) erhaltenen Ergebnisse.

Figur 1 zeigt, dass die Bleichung des Magentafarbstoffs durch eine genügend dicke Gelatinezwischen-schicht nahezu verhindert werden kann. Die Magentadichte nimmt kaum ab.

Figur 2 zeigt dagegen, dass zu dünne Gelatinezwischen-schichten die Diffusion von reduziertem Bleichkatalysator in die Magentafarbstoff enthaltende Schicht nicht mehr unterdrücken können. Die Magentafarbdichte nimmt deshalb stark ab.

Figur 3 zeigt, wie dieselbe dünne Gelatinezwischen-schicht dann ausreicht, um ein Ausbleichen des Magentafarbstoffs zu verhindern, wenn sie die erfindungsgemäss als Bleichhemmer verwendeten Chinone enthält. Die Magentadichte bleibt vollständig erhalten.

Eine wesentliche Rolle spielen die Chinone der Formel (1) bei der Herstellung von negativ arbeitendem Silberfarbbleichmaterial. Ein solches Material ist z.B. in US-A-2.673.800 beschrieben. Demgemäss liegen die Chinone in den Emulsionsschichten und Sperrschichten vor, und gegebenenfalls können weitere Gelatineschichten, die ebenfalls ein Chinon enthalten, vorgesehen werden, insbesondere zwischen den Silberhalogenidemulsionssichten und den Farbstoffschichten, die Entwicklungskeime für das Silberkomplexdiffusionsverfahren enthalten.

Auf diese Weise kann verhindert werden, dass durch das in den Emulsionsschichten gebildete negative Silberbild und das in den Sperrschichten an Entwicklungskeimen abgeschiedene Silber der Farbstoff in den benachbarten Schichten ausgebleicht wird, den man für die Erzeugung des negativen Farbbildes benötigt.

Auch in Filter- und Lichthofschuttschichten, die kolloidale Teilchen von Silber enthalten, sowie in Sperrschichten, die kolloidale Hydrosole oder Sulfide von Edel- oder Schwermetallen enthalten, können die Chinone der Formel (1) mit Vorteil verwendet werden.

Die Verarbeitung der belichteten Silberfarbbleichmaterialien erfolgt im allgemeinen in vier aufeinanderfolgenden Schritten:

1. Silberentwicklung
2. Farbbleichung
3. Silberbleichung
4. Fixierung.

Im ersten Schritt wird das bei der Belichtung entstehende latente Silberbild entwickelt. Im zweiten Schritt wird, entsprechend der vorliegenden bildmässigen Verteilung des Silbers, der dem Silber zugeordnete Bildfarbstoff ausgebleicht. Der dritte Schritt ist notwendig, um das nach der Farbbleichung noch vorhandene überschüssige Bildsilber zu reoxidieren. Im vierten Schritt wird das nunmehr

gänzlich in Form von Halogeniden vorliegende Silber durch Herauslösen mit einem Komplexbildner, insbesondere einem Salz der Thioschwefelsäure, entfernt, um das fertige Bild gegenüber weiterer Belichtung unempfindlich zu machen, und das reine Farbbild von Trübung zu befreien.

Der zweite Verfahrensschritt, die Farbbleichung, erfolgt bei den üblichen bekannten Verfahren in stark saurem Medium, wobei zur Beschleunigung der Farbbleichung ein Katalysator zugesetzt wird. Die Bleichbäder enthalten zudem einen Silber-Komplexbildner oder Liganden. Beide Bestandteile, Katalysator und Ligand, sind notwendig, um die reduzierende Wirkung des metallischen, nicht-diffundierbaren Bildsilbers auf den ebenfalls nicht-diffundierbaren Farbstoff zu übertragen. Die durch Reduktion am Bildsilber entstehende reduzierte Form des Katalysators dient dabei als Zwischenträger, welcher, nach Zurücklegung einer gewissen Diffusionsstrecke, den Farbstoff irreversibel reduziert und damit bleicht, und dabei selbst zur ursprünglichen Form reoxidiert wird.

Eine Vereinfachung des Verarbeitungsprozesses, ergibt sich durch Zusammenlegen der Farbstoffbleichung und der Silberbleichung zu einem einzigen Verfahrensschritt. Die kombinierten Farb- und Silberbleichbäder (Zubereitungen) für die Verarbeitung des belichteten Silberfarbbleichmaterials enthalten in der Regel die Komponenten (a) bis (f) in den folgenden Mengen:

- (a) starke Säure: 10 bis 200 g/l;
- (b) wasserlösliches Jodid: 2 bis 50 g/l, vorzugsweise 5 bis 25 g/l;
- (c) wasserlösliches Oxydationsmittel: 1 bis 30 g/l;
- (d) Oxydationsschutzmittel: 0,5 bis 10 g/l;
- (e) Bleichkatalysatoren: 0,05 bis 10 g/l, und gegebenenfalls
- (f) Bleichbeschleuniger: 1 bis 5 g/l.

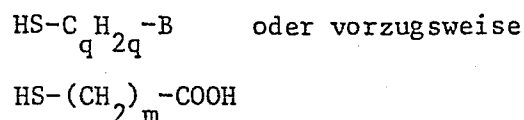
Als starke Säuren (Komponente (a)), können die kombinierten Farb- und Silberbleichbäder Alkyl- oder Arylsulfonsäuren und insbesondere p-Toluolsulfonsäure, Schwefelsäure, Sulfaminsäure oder Trichloressigsäure enthalten. Gegebenenfalls können auch Gemische dieser Säuren eingesetzt werden. Der pH-Wert des Bleichbades ist insbesondere nicht grösser als 2 und vorzugsweise nicht grösser als 1.

Die wasserlöslichen Jodide (Komponente (b)) sind in der Regel Alkalimetalliodide, insbesondere Natrium- und Kaliumiodid.

Als Oxydationsmittel (Komponente (c)) verwendet man zweckmässig wasserlösliche aromatische Mononitro- und Dinitroverbindungen, sowie Anthrachinonsulfonsäurederivate, wie z.B. o- oder m-Nitrobenzolsulfonsäure oder 2,4-Dinitrobenzolsulfonsäure. Die Verwendung solcher Oxydationsmittel dient zur Beeinflussung des Farbgleichgewichts und des Kontrasts der im Farbbleichverfahren hergestellten Bilder und ist aus DE 735 672, GB 539 190 und GB 539 509 bekannt.

Die Verbindungen der Komponente (c) dienen neben ihrer Funktion als Silber-Bleichmittel zur Gradationsverflachung.

Als Oxydationsschutzmittel (Komponente (d)) werden mit Vorteil Reduktone oder wasserlösliche Mercaptoverbindungen verwendet. Geeignete Reduktone sind insbesondere aci-Reduktone mit einer 3-Carbonylendiol-(1,2)-Gruppierung, wie Reduktin, Triose-Redukton oder vorzugsweise Ascorbinsäure. Als Mercaptoverbindungen kommen z.B. Thioglycerin, insbesondere jedoch die Verbindungen der Formel



in Betracht, worin q eine ganze Zahl im Wert von 2 bis 12, B eine Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppe und m eine der Zahlen 3 und 4 bedeuten.

Als Bleichkatalysatoren (c) kommen vor allem Azine, insbesondere Derivate des Chinoxalins in Frage. Diese sind z.B. in US-A-4.202.698 beschrieben.

Geeignete Bleichbeschleuniger (f) sind z.B. quaternäre Ammoniumsalze wie sie aus DE-A-2 139 401 und DE-A-2 716 136 bekannt sind. Bevorzugt handelt es sich dabei um quaternäre, gegebenenfalls substituierte Piperidin-, Piperazin-, Pyrazin-, Chinolin-, Pyridin- oder Tetraalkylammoniumverbindungen, sowie wasserlösliche tertiäre Phosphine wie sie in DE-A-2.651.169 beschrieben sind.

Die Wiederholung einzelner Behandlungen (jeweils in einem weiteren Tank mit einem Bad gleicher Zusammensetzung wie das vorangehende) ist möglich, wodurch in manchen Fällen eine bessere Badausnützung erreicht werden kann.

Alle Bäder können weitere übliche Zusätze wie z.B. Härtungsmittel, Netzmittel, optische Aufheller oder UV-Schutzmittel enthalten.

Zur Silberentwicklung können Bäder üblicher Zusammensetzung angewendet werden, z.B. solche, die als Entwicklersubstanz Hydrochinon und gegebenenfalls zusätzlich 1-Phenyl-3-pyrazolidinon enthalten. Gegebenenfalls enthält bereits das Silberentwicklungsbad einen Bleichkatalysator oder einen Silberkomplexbildner wie z.B. Natriumthiosulfat.

Das Fixierbad kann in bekannter und üblicher Weise zusammengesetzt sein. Als Fixiermittel dient z.B. Natriumthiosulfat oder mit Vorteil Ammoniumthiosulfat, gewünschtenfalls mit Zusätzen wie Natriumbisulfit und/oder Natriummetabisulfit.

8,2 g Gelatine

(I)

Chemical structure (I) is a disazo dye. It features two 4-sulfonatephenyl rings connected by two azo ($-N=N-$) groups. The central azo group is flanked by two methoxy ($-OCH_3$) groups. The left 4-sulfonatephenyl ring has a $-CONH$ group at the 1-position and an $-OH$ group at the 2-position. The right 4-sulfonatephenyl ring has an $-NHCO$ group at the 1-position and an $-SO_2CH_3$ group at the 2-position. The sulfonate groups are represented as KO_3S- and $-SO_3K$.

(100)

Chemical structure (100) is a benzene ring substituted with four groups. The top-left substituent is a methyl ketone group: $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{C}$. The top-right substituent is a long-chain ester: $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$. The bottom-left substituent is a methyl ketone group: $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$. The bottom-right substituent is a methyl ketone group: $\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$.

(A)	1. Entwickeln	3 Minuten	Bad 1
	2. Wässern	1 Minute	Bad 2
	3. Bleichen	3 Minuten	Bad 3

- 18 -

4. Wässern	1 Minute	Bad 4
5. Fixieren	3 Minuten	Bad 5
6. Wässern	4 Minuten	Bad 6.

Die beiden übrigen Streifen werden wie folgt verarbeitet:

(B)	1. Entwickeln	3 Minuten	Bad 1
	2. Wässern	1 Minute	Bad 2
	3. Fixieren	3 Minuten	Bad 5
	4. Wässern	4 Minuten	Bad 6.

Die Bäder haben die folgende Zusammensetzung:

Bad 1: Entwickler

Ethylendiamin-tetraessigsäure (Natriumsalz)	4 g
Kaliumsulfid	19,9 g
Natriumsulfid, wasserfrei	38,0 g
Natriumthiosulfat, wasserfrei	0,9 g
Kaliumkarbonat, wasserfrei	19,5 g
Kaliumbikarbonat	13,3 g
Benzotriazol	1,0 g
1-Phenyl-4-methylpyrazolidon	0,5 g
Hydrochinon	8,0 g
Aethylcellosolve	57,4 g
Wasser auf	1 000 ml

Bad 3: Bleichbad

m-Nitrobenzolsulfonsäure	7,5 g
Schwefelsäure (100 %)	41,8 g
Aethylcellosolve	57,4 g

2,3,6-Trimethylchinoxalin	1,1 g
Kaliumiodid	9,0 g
4-Mercaptobuttersäure	1,7 g
Bis-(β -cyanoäthyl)-sulfoäthylphosphin	2,9 g
Wasser auf	1 000 ml

Bad 5: Fixierbad

Ammoniumthiosulfat	200 g
Ammoniumsulfid	17,9 g
Ammoniumhydrogensulfid	17,9 g
Wasser auf	1 000 ml.

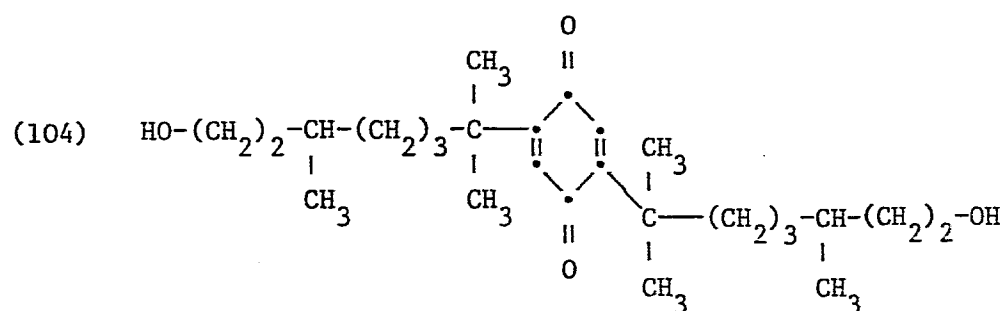
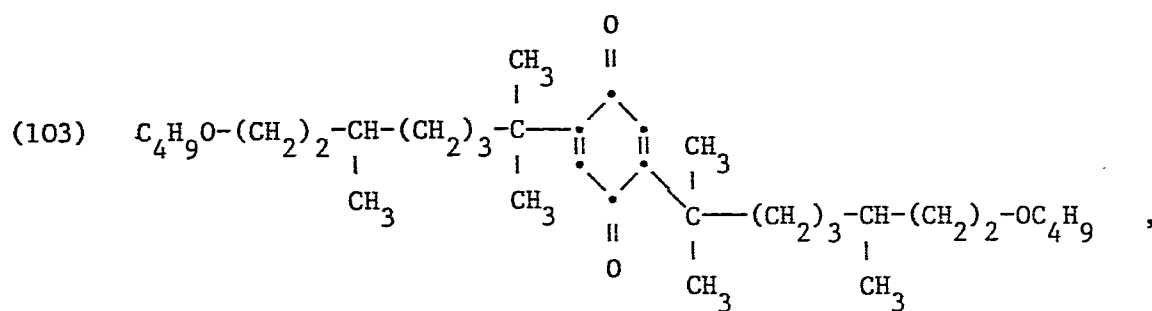
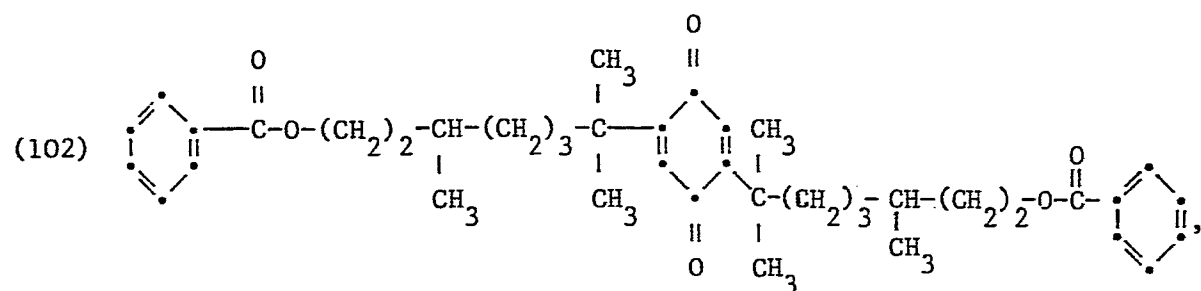
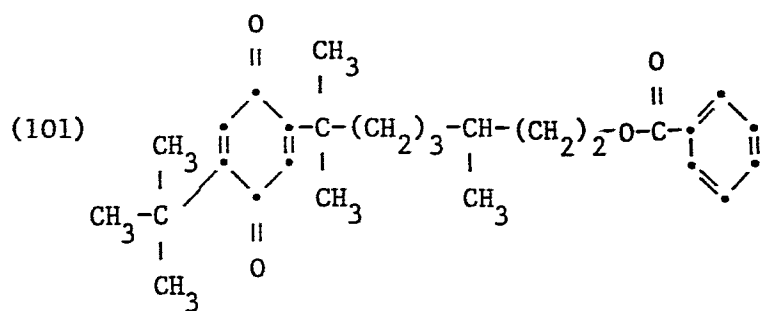
Man erhält nach (A) für beide Elemente einen klaren, scharfen Cyankeil und nach (B) jeweils einen Silberkeil, der vom eingegossenen Farbstoff überlagert ist.

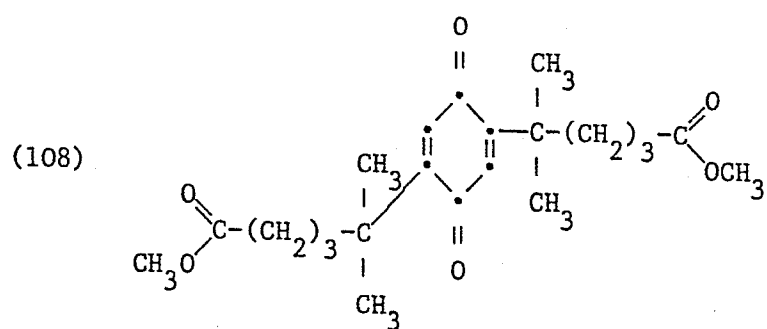
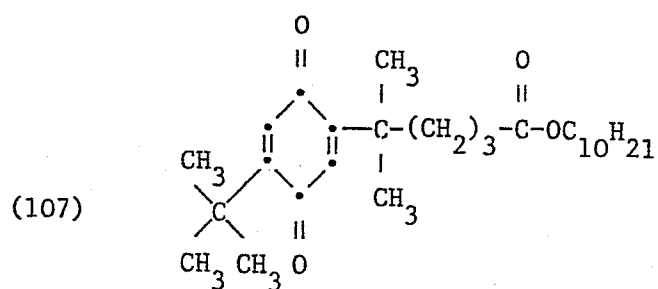
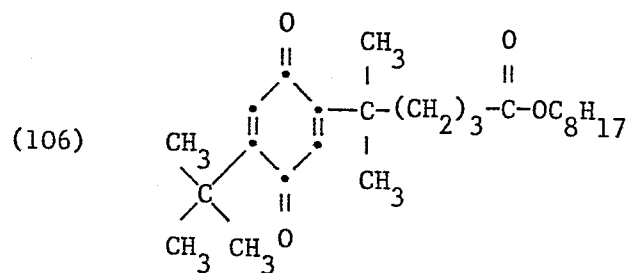
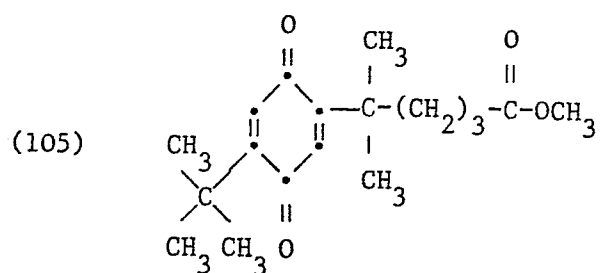
Die Cyandichten der nach (A) erhaltenen Keile werden mittels eines Remissionsdensitometers im roten Spektralbereich gemessen. Die maximale Cyandichte beträgt 2,5.

Die Silberdichten werden mit dem gleichen Instrument im blauen Spektralbereich bestimmt.

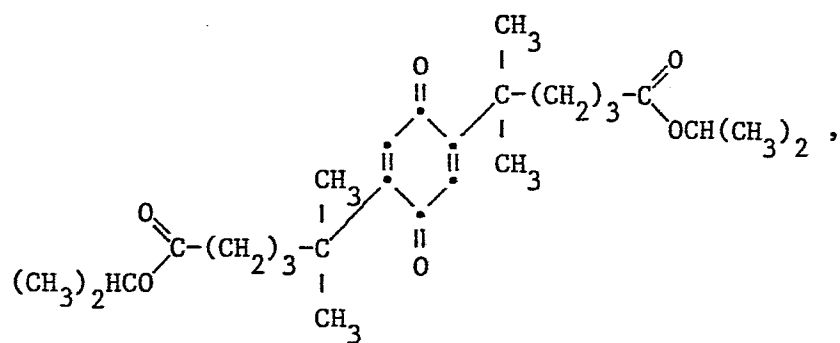
Im Element ohne Bleichhemmer wird an den Stellen mit einer Silberdichte von 0,5 der Cyanfarbstoff bis zu einer Dichte von etwa 0,4 ausgebleicht. Enthält das Element dagegen einen Bleichhemmer, wird mit derselben Silbermenge der Cyanfarbstoff nur bis auf eine Dichte von etwa 0,9 ausgebleicht [die Farbbleichung wird durch die Verbindung der Formel (100) gehemmt].

Verwendet man anstelle der Verbindung der Formel (100) als Bleichhemmer Verbindungen der Formeln

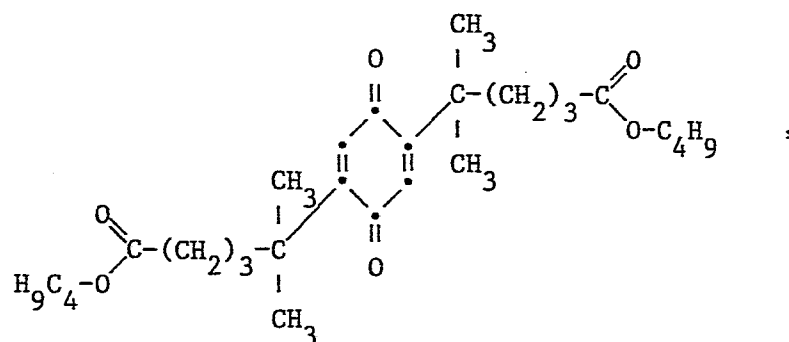




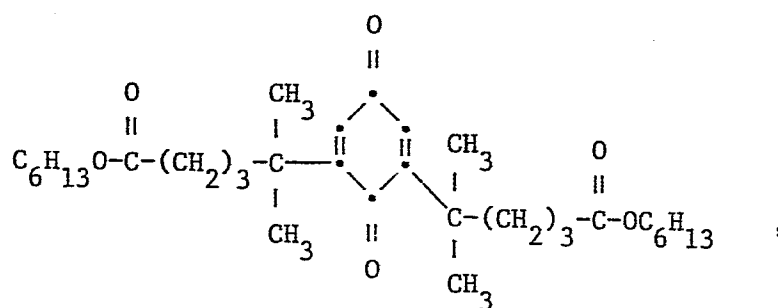
(109)



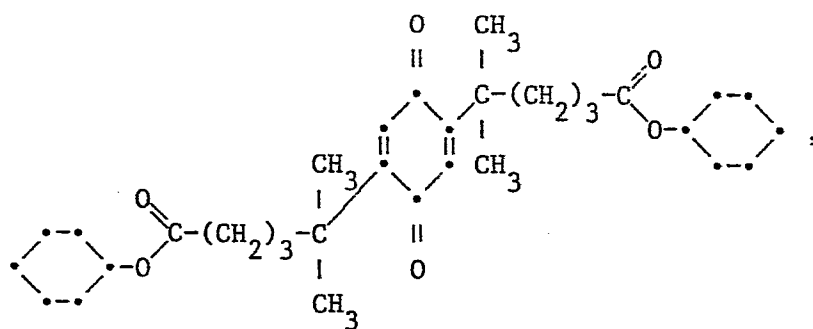
(110)



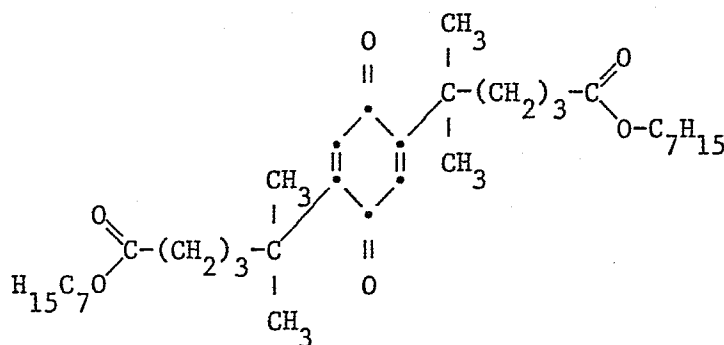
(111)



(112)

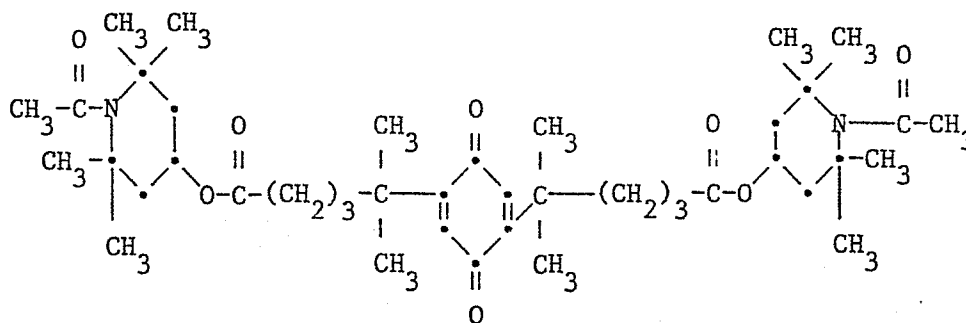


(113)



oder

(114)



so ergeben sich nach Belichtung und Verarbeitung folgende Farbstoffdichten:

Tabelle:

Verbindung	Eingesetzte Menge / m ²	Farbstoffdichte
(101)	0,36 g	0,65
(102)	0,54 g	0,75
(103)	0,45 g	0,75
(104)	0,36 g	0,65

Tabelle: (Fortsetzung)

Verbindung	Eingesetzte Menge / m ²	Farbstoffdichte
(105)	0,26 g	0,60
(106)	0,35 g	0,75
(107)	0,37 g	0,80
(108)	0,34 g	1,13
(109)	0,38 g	0,96
(110)	0,41 g	0,84
(111)	0,46 g	0,75
(112)	0,45 g	1,20
(113)	0,48 g	0,86
(114)	0,62 g	0,75

Beispiel 2: Es werden vier photographische Elemente hergestellt, die ein negatives Cyanbild nach dem Silberfarbbleichverfahren ergeben:

Element A: Auf einen transparenten Polyesterträger werden folgende Schichten aufgetragen:

eine Schicht, die pro m² 1,6 g Gelatine, 0,135 g blaugrünen Farbstoff der Formel (I) gemäss Beispiel 1,

0,05 mg rote, kolloidale Goldteilchen als Entwicklungskeime und 40 mg 2-Amino-4-hydroxy-6-(4-methylmorpholinium)-1,3,5-triazintetrafluoroborat als Härter enthält;

eine Schicht, die pro m² 1 g Gelatine, 0,5 g Verbindung der Formel (100) und 20 mg besagten Härters enthält, und

- 25 -

eine Schicht, die pro m² 1,8 g Gelatine, 0,4 g Silber als rotempfindliche Silberchlorobromidemulsion mit 25 Mol% Silberchlorid und einer mittleren Teilchengrösse von 0,3 µm, und 40 mg besagten Härters enthält.

Element B wird wie Element A hergestellt, jedoch ohne Bleichhemmer in der zweiten Schicht.

Element C wird wie Element A hergestellt, jedoch ohne die zweite Schicht.

Element D wird wie Element C hergestellt, in der dritten Schicht sind jedoch 1 g/m² der Verbindung der Formel (100) enthalten.

Proben der Elemente A bis D werden in einem Sensitometer mit rotem Licht belichtet und anschliessend wie folgt verarbeitet:

1. Silberentwicklung während 3 Minuten bei 30°C im Bad 1 gemäss Beispiel 1.

Es entsteht ein negatives Silberbild in der dritten Schicht und durch Silberkomplexdiffusion und Silberabscheidung an den Entwicklungskeimen ein positives Silberbild in der ersten Schicht.

2. Wässern während 1 Minute.

3. Gleichzeitige Farbstoff- und Silberbleichung während 3 Minuten bei 30°C im Bad 3 gemäss Beispiel 1.

4. Wässern während 1 Minute.

5. Fixieren während 3 Minuten bei 30°C im Bad 5 gemäss Beispiel 1.

6. Wässern während 4 Minuten und trocknen der Elemente.

Alle vier Elemente ergeben ein negatives, d.h. zum Belichtungskeil gegenläufiges Farbbild. Misst man darin die maximale Farbstoffdichte, so erhält man die folgenden Werte :

Element	A	B	C	D
Maximaldichte	1,0	0,58	0,35	0,80

Vergleicht man die Maximaldichten der vier Elemente mit der Maximaldichte von entsprechenden Proben, die direkt nach der Entwicklung fixiert werden (100%), so ergibt sich für A bis D demgegenüber folgender Farbstoffverlust:

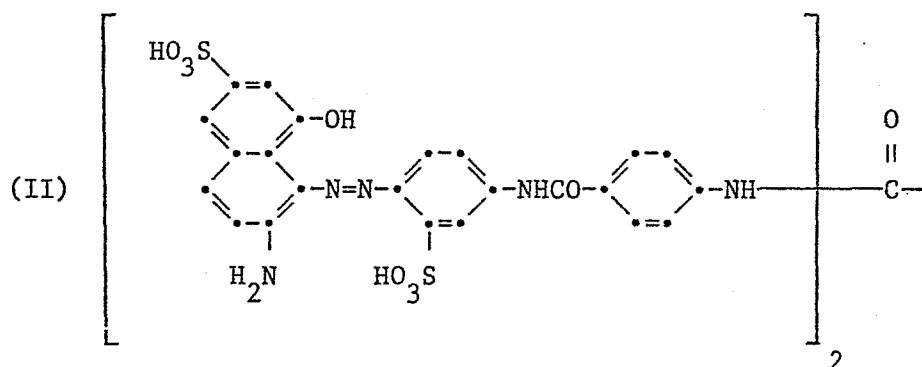
Element	A	B	C	D
Farbstoffverlust	0%	42%	45%	20%

Beispiel 3: Es werden drei weitere Materialien A, B und C hergestellt, die für die Herstellung positiver Aufwandskopien nach dem Silberfarbbleichverfahren geeignet sind:

Auf einen weissopaken Träger werden in der angegebenen Reihenfolge die folgenden Schichten aufgetragen:

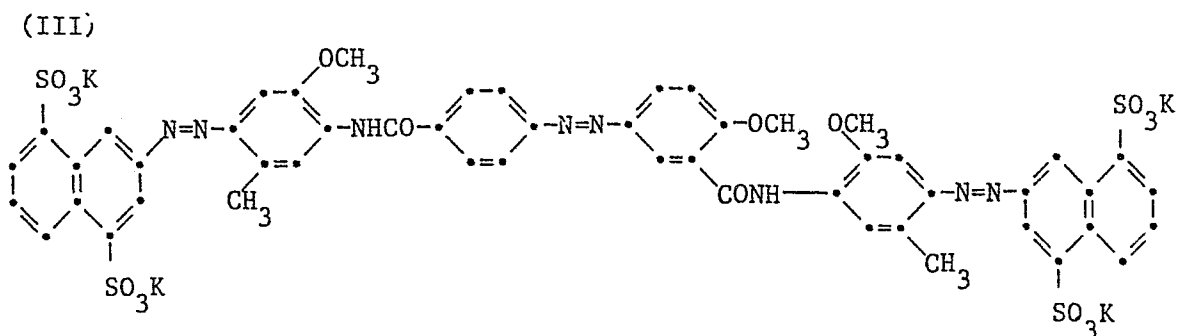
1. Ein rotempfindliches Schichtenpaar, bestehend aus einer Silberhalogenidemulsionschicht, die 2 g Gelatine, 0,16 g Silber als Silberbromojodid und 0,15 g des blaugrünen Farbstoffs der Formel (I) und einer von Bildfarbstoff freien Silberhalogenidemulsionschicht die 2 g Gelatine und 0,30 g Silber als Silberbromojodidemulsion pro m² Schichtträgerfläche enthält;

2. Eine Gelatinezwischenschicht (Z1);
3. Ein grünempfindliches Schichtenpaar, bestehend aus einer Silberhalogenidemulsionsschicht, die 2,5 g Gelatine, 0,17 g Silber als Silberbromojodid und 0,18 g des Magentafarbstoffs der Formel



und einer von Bildfarbstoff freien Silberhalogenidemulsionsschicht, die 2 g Gelatine und 0,30 g Silber als Silberbromojodid pro m² Schichtträgerfläche enthält;

4. Eine zweite Gelatinezwischenschicht (Z2) aus 4 g Gelatine und 10 mg Kolloidsilber pro m² Schichtträgerfläche;
5. Ein blauempfindliches Schichtenpaar, bestehend aus einer Silberhalogenidemulsionsschicht, die 3 g Gelatine und 0,45 g Silber als Silberbromid und 0,14 g des gelben Farbstoffs der Formel



und einer Bildfarbstoff freien Silberhalogenidemulsionsschicht, die 2 g Gelatine und 0,36 g Silber als Silberbromid pro m²

Schichtträgerfläche enthält.

6. Eine Gelatineschutzschicht aus 1,5 g Gelatine und 0,4 g des Härtungsmittels 2-Amino-4-hydroxy-6-(4-methyl-morpholinium)-1,3,5-triazintetrafluoroborat pro m^2 Schichtträgerfläche enthält.

Material A wird hergestellt mit einer Gelatinezwischen-schicht (Z1), die 4 g Gelatine pro m^2 Schichtträgerfläche enthält.

Material B wird hergestellt mit einer Gelatinezwischen-schicht (Z1), die 1 g Gelatine pro m^2 Schichtträgerfläche enthält.

Material C wird hergestellt mit einer Gelatinezwischen-schicht (Z1), bestehend aus 1 g Gelatine und 0,3 g einer feinteiligen Dispersion der Verbindung der Formel (100) pro m^2 Schichtträgerfläche.

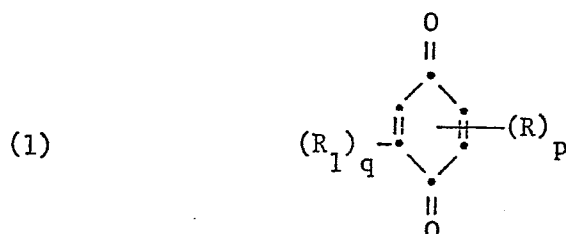
Die Materialien A, B und C werden in einem Sensitometer mit rotem Licht belichtet und wie in Beispiel 2 verarbeitet. Man erhält Farbkeile, deren Farbe von Rot nach Schwarz verläuft. Misst man die Farbdichten der Keile mit einem Densitometer und berechnet daraus die analytischen Farbdichten der drei Farbkanäle, so erhält man die in den Abbildungen 1 bis 3 wiedergegebenen Farbkurven. [Die Farbdichten sind in "Unity neutral normalized analytical densities" UNNAD, vgl. A.J. Sant, Phot. Sci. Eng. 14.356 (1970) angegeben.]

Man sieht deutlich, dass im Material A die Zwischenschicht (Z1) gerade dick genug ist, um eine Ausbleichung des Magentafarbstoffs zu verhindern. Material B (Figur 2) mit dünner Gelatinezwischen-schicht (Z1) zeigt etwa 30 % Farbstoffverlust in der Magentaschicht, was einer sehr deutlich sichtbaren Farbverschiebung entspricht.

Material C (Figur 3) dagegen zeigt trotz gleich dünner Zwischenschicht (Z1) wie im Material B keinerlei Farbstoffverlust in der Magenta-schicht.

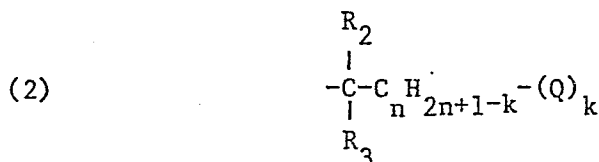
Patentansprüche

1. Photographisches Silberfarbbleichmaterial, das in mindestens einer Schicht mindestens eine Verbindung der Formel



enthält, worin

R ein Rest der Formel



ist, worin

Q -CO₂R₄ oder -CONR₄R₅ ist, worin

R₄ Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, welches unsubstituiert oder substituiert ist mit -OR₆, worin R₆ Cycloalkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, welches unsubstituiert oder substituiert ist mit 1 oder 2 Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder Aralkyl mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen ist; und welches gegebenenfalls 1 bis 5 Sauerstoffatome enthält, oder R₄ Alkenyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, welches unsubstituiert oder substituiert ist mit Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen, ein heterocyclischer Ring, der ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom enthält und der unsubstituiert oder substituiert mit 1, 2, 3 oder 4 Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, oder Methyl substituiert durch einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der ein Sauerstoffatom enthält und der unsubstituiert oder substituiert ist mit 1 oder 2 Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, bedeutet,

R_5 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder

R_4 und R_5 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der unsubstituiert oder substituiert ist mit 1 oder 2 Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

oder $Q -OX$ ist, worin

X R_5 oder $-COR_7$ ist, worin R_5 die angegebene Bedeutung hat, und R_7 Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen oder Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, welches unsubstituiert oder substituiert ist mit 1 oder 2 Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

oder $Q -NR_8R_9$ ist, worin

R_8 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R_9 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $-COR_7$, worin R_7 die angegebene Bedeutung hat, bedeutet, oder

R_8 und R_9 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der unsubstituiert oder substituiert ist mit 1 oder 2 Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

oder $Q -P(O)(OR_{10})([O]_xR_{11})$ ist, worin

x 0 oder 1 ist, und wenn x 1 ist, R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, oder R_{10} und R_{11} eine Alkylengruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bilden, die unsubstituiert oder substituiert ist mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit je 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder wenn x 0 ist, R_{10} Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R_{11} unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet,

oder $Q -SO_2R_{12}$ ist, worin

R_{12} Hydroxyl, Chlor oder $-NR_5R_7$ ist, worin R_5 und R_7 die angegebenen Bedeutungen haben, wobei R_1 ein Rest der Formel (2) ist, wenn R_{12} Hydroxyl ist,

oder Q Cyano ist,

R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen sind, und, wenn Q $-\text{CO}_2\text{R}_4$ ist, entweder R_2 oder R_3 gegebenenfalls mit $-\text{CO}_2\text{R}_4$ substituiert ist, oder R_2 und R_3 können zusammen mit dem Rest der Formel $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1-k}$ einen Cycloalkylrest mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen bilden, der mit 1 oder 2 Gruppen der Formel $-\text{CO}_2\text{R}_4$ substituiert ist, worin R_4 die angegebene Bedeutung hat,

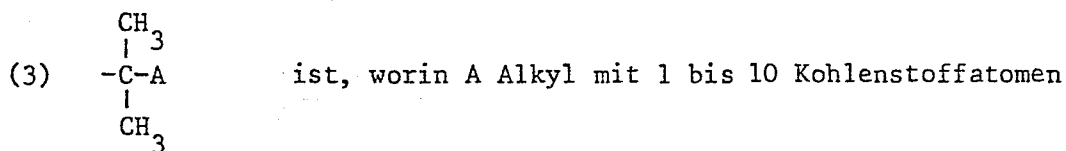
R_1 Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein Rest der Formel (2) ist,

p 1 oder 2, q 0 oder 1, wobei $p+q$ 1 oder 2 sein muss, n 1 bis 20 und k 1 oder 2 ist,

oder ein Salz der Verbindung der Formel (1) enthält.

2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung der Formel (1) R die 2-, und R_1 die 5-Stellung besetzt.

3. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung der Formel (1) R_1 ein Rest der Formel



ist.

4. Material nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 t-Butyl ist.

5. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung der Formel (1) R ein Rest der Formel (2) ist, worin Q $-\text{CO}_2\text{R}_4$, $-\text{OCOR}_7$ oder Cyano ist, worin R_4 und R_7 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und R_1 , R_2 , R_3 , p , q , k und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

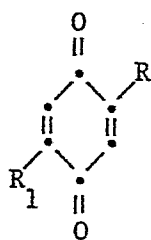
6. Material nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung der Formel (1) R ein Rest der Formel (2) ist, worin $Q -CO_2R_4$, worin R_4 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, welches unsubstituiert oder substituiert ist mit Cycloalkyloxy mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Aryloxy mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen; Cycloalkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen oder Methyl substituiert mit einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der ein Sauerstoffatom enthält und unsubstituiert ist, bedeutet, oder $Q -OCOR_7$ ist, worin R_7 Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen oder unsubstituiertes Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R_1 ein Rest der Formel (2) ist, worin Q die angegebene Bedeutung hat,

R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen sind und

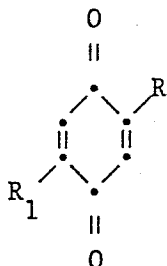
p, q, k und n die in Anspruch 5 angegebene Bedeutung haben.

7. Material nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel

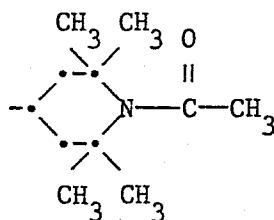


entspricht, worin R ein Rest der Formel (2) ist, worin $Q -CO_2R_4$, worin R_4 Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, oder $-OCOR_7$, worin R_7 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R_1 ein Rest der Formel (2) ist, worin Q die angegebene Bedeutung hat, R_2 und R_3 jeweils Methyl sind, p, q und k jeweils 1 sind und n 1 bis 10 ist.

8. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel



entspricht, worin R ein Rest der Formel (2) ist, worin Q $-\text{CO}_2\text{R}_4$, worin R_4 Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl oder



ist, oder $-\text{OCOR}_7$, worin R_7 Methyl oder Phenyl ist, oder Alkoxy mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyl ist, R_1 t-Butyl oder ein Rest der Formel (2) ist, worin Q die angegebene Bedeutung hat, R_2 und R_3 Methyl sind, p, q und k 1 sind und n 3 bis 7 ist.

9. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (1) in einer Schicht zwischen einer Silberhalogenidemulsionsschicht und einer ihr zugeordneten Farbstoff enthaltenden Schicht vorliegt.

10. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (1) in der Silberhalogenidemulsionsschicht vorliegt.

11. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (1) zu 0,01 bis 5 g/m² in einer Schicht vorliegt.

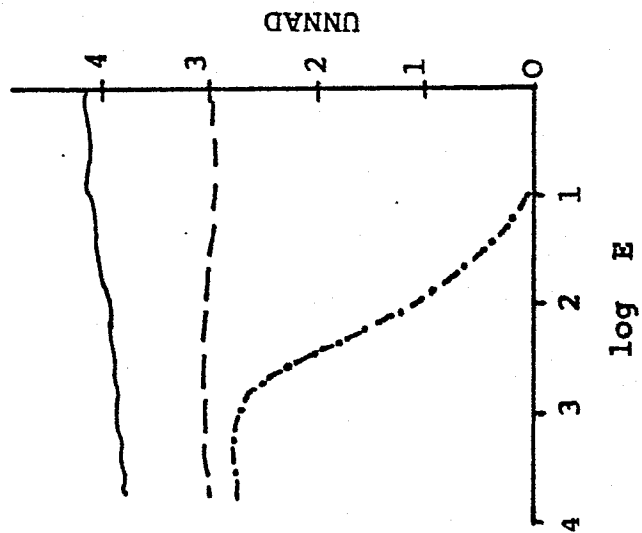
12. Verfahren zur Herstellung des photographischen Silberfarbbleichmaterials nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in mindestens eine Schicht des Materials mindestens eine Verbindung der Formel (1) einarbeitet.

13. Verwendung der Verbindungen der Formel (1) als Bleichhemmer in Schichten photographischer Silberfarbbleichmaterialien.

14. Verfahren zur Herstellung eines photographischen Bildes, dadurch gekennzeichnet, dass ein Material gemäss Anspruch 1 verwendet wird.

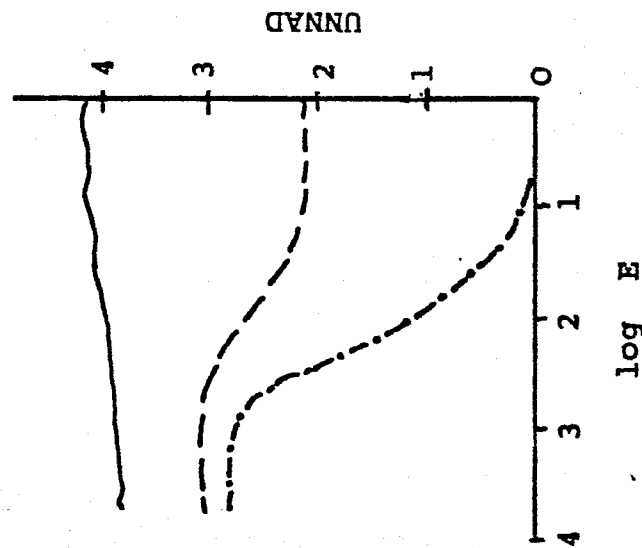
15. Das mit dem photographischen Silberfarbbleichmaterial nach Anspruch 1 hergestellte photographische Bild.

FIGUR 1



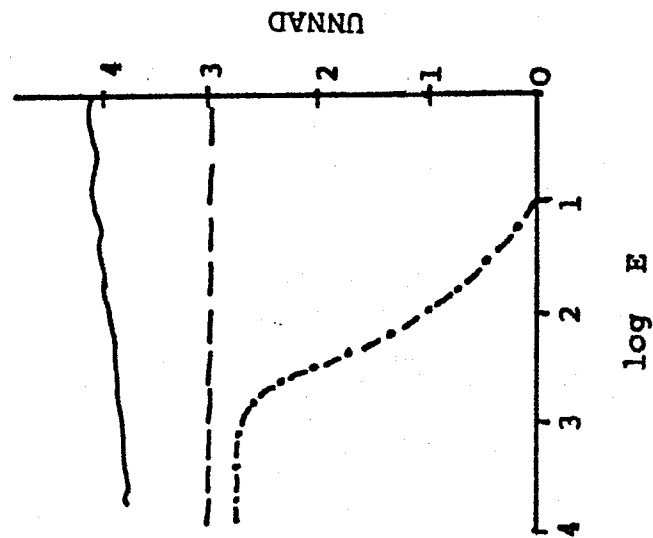
— Gelbfarbstoff

FIGUR 2



--- Magentafarbstoff

FIGUR 3



--- Cyanfarbstoff