

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **78101736.3**

⑸ Int. Cl.<sup>2</sup>: **G 03 C 1/34, G 03 C 5/50,**  
**C 07 C 157/02, C 07 C 161/00,**  
**C 07 D 295/22**

⑱ Anmeldetag: **16.12.78**

⑳ Priorität: **29.12.77 DE 2758720**

⑴ Anmelder: **Agfa-Gevaert Aktiengesellschaft,**  
**Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090**  
**Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)**

㉓ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **11.07.79**  
**Patentblatt 79/14**

⑵ Erfinder: **Wernicke, Ubbo, Dr., Duelmener Weg 17,**  
**D-5068 Odenthal (DE)**  
Erfinder: **Odenwälder, Heinrich, Dr., Wolfskaul 1,**  
**D-5000 Koeln 80 (DE)**  
Erfinder: **Sommer, Friedhelm, Dipl.Chem., Walter-Flex-**  
**Strasse 19, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

㉔ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB**

⑸ **Photographisches Material mit Stabilisatoren und Verfahren zur Herstellung photographischer Bilder.**

⑷ Thiocarbohydrazidderivate können bei der Umkehr-  
Verarbeitung photographischer Materialien sowohl als  
Stabilisatoren im Erstentwickler wirken, als auch die  
Farbentwicklung im Zweitentwickler derart begünstigen,  
daß gegebenenfalls auf eine Zweitbelichtung oder ein  
Verschleierungsbad vor der Zweitentwicklung verzichtet  
werden kann.

**EP 0 002 763 A2**

AGFA-GEVAERT  
AKTIENGESELLSCHAFT  
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Zb/by

Photographisches Material mit Stabilisatoren und Verfahren  
zur Herstellung photographischer Bilder

---

Die Erfindung betrifft ein photographisches Material mit  
mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, das durch  
Zusatz von Thiocarbohydrazid-Derivaten verbessert ist. Die  
Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung  
5 photographischer Bilder in Gegenwart derartiger Verbindungen.

Lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionen neigen be-  
kanntlich zur Bildung von Schleiern, d.h. Keimen, die  
ohne Belichtung entwickelbar sind. Eine derartige Schleier-  
bildung tritt verstärkt bei längeren Entwicklungszeiten  
10 oder einer Entwicklung bei höheren Temperaturen auf. Die  
Schleierbildung ist sowohl bei Materialien, die einer Ne-  
gativentwicklung unterzogen werden als auch bei Materialien,  
die einer Umkehrverarbeitung in den üblichen Bädern unter-  
worfen sind, störend. Beispielsweise bewirken Schleierkeime,  
15 daß bei der Umkehrverarbeitung im Erstentwickler auch an den  
unbelichteten Stellen Silberhalogenid reduziert wird, so  
daß bei der Zweitentwicklung zuwenig Silberhalogenid zur  
Verfügung steht mit der Folge, daß zu geringe Maximal-Dichten  
erhalten werden.

Es ist bekannt, photographischen Silberhalogenidemulsionen zur Verminderung der Schleierbildung sogenannte Antischleiermittel oder Stabilisatoren zuzusetzen. Stabilisierende Wirkung besitzen u.a. heterocyclische Mercaptoverbindungen, z.B. solche, die in der DT-AS 1 183 371, DT-OS 2 308 530 und DT-OS 1 622 271 beschrieben sind.

Es sind weiterhin aus der DT-OS 2 548 880 Inhibitoren bekannt, die als Fluchtgruppen von DIR-Verbindungen vorliegen.

10 Derartige Inhibitoren und Stabilisatoren können sich aber bei der Umkehrverarbeitung während der Erstentwicklung am restlichen Silberhalogenid anreichern und die Zweitentwicklung behindern, so daß nur verminderte Farbdichten erhalten werden.

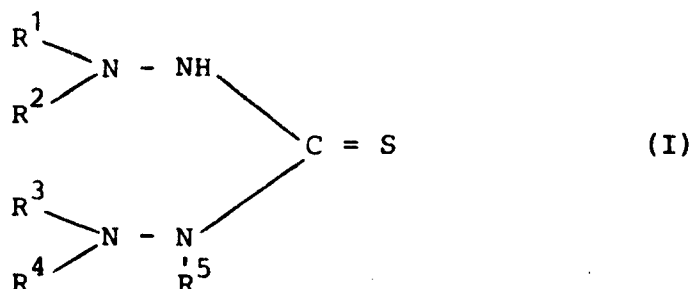
15 Um eine derartige Behinderung der Farbstoffbildung zu vermeiden, ist in der DT-OS 2 548 880 vorgeschlagen worden, die photographischen Materialien vor der Zweitentwicklung mit bestimmten chemischen Verschleierungsbädern zu behandeln. Nachteilig an der Verwendung derartiger Verschleierungsbäder ist jedoch deren Instabilität.

25 Eine Aufgabe der Erfindung ist es daher, Verbindungen für photographische Materialien mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht aufzufinden, die eine Schleierbildung vermindern, jedoch die Nachteile bekannter Stabilisatoren vermeiden und die Zweitentwicklung bei einer Umkehrverarbeitung nicht nachteilig beeinflussen. Eine weitere Aufgabe ist es, ein Verfahren zur Herstellung photographischer Bilder durch Verarbeitung photographischer Materialien in Gegenwart derartiger Verbindungen aufzufinden.

30 Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Thiocarbohydrazid-derivate bei der Verarbeitung von photographischen Materialien

in den üblichen Schwarzweiß-Entwicklern, wie sie beispielsweise als Erstentwickler bei Farbumkehrprozessen verwendet werden, als Stabilisator wirken, jedoch bei der Umkehrverarbeitung in den üblichen (Farb)-Zweitentwicklern nicht  
 5 entwicklungsinhibierend wirken, sondern die Farbentwicklung im Zweitentwickler begünstigen, gegebenenfalls so, daß auf eine Zweitbelichtung oder die üblichen Bäder zur chemischen Verschleierung verzichtet werden kann.

Gefunden wurde ein lichtempfindliches photo-  
 10 graphisches Material mit mindestens einer Silberhalogenid-emulsionsschicht und mindestens einer Verbindung der folgenden Formel I



worin bedeuten:

15  $R^1, R^4$  gleiche oder verschiedene Reste und zwar Wasserstoff, eine gesättigte oder olefinisch ungesättigte aliphatische Gruppe, Aryl, eine heterocyclische Gruppe oder Acyl;

- $R^2, R^3$  gleiche oder verschiedene Reste und zwar Wasserstoff, eine gesättigte oder olefinisch ungesättigte aliphatische Gruppe, Aryl oder eine heterocyclische Gruppe;
- 5  $R^5 =$  Wasserstoff;
- und/oder
- $R^1$  zusammen mit  $R^2$
- und/oder
- 10  $R^3$  zusammen mit  $R^4$  Alkyliden, vorzugsweise eine gegebenenfalls durch Alkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe oder Acyl substituierte Methylidengruppe, wobei zwei derartige Substituenten zusammen mit dem Kohlenstoffatom der Methylidengruppe einen carbocyclischen oder heterocyclischen
- 15 Ring vervollständigen können, beispielsweise einen Cyclopentan-, Indan-, Indanon-, Indandion-, Piperidin-, Pyrrolidon- oder Indolonring. Beispiele für nicht ring-
- 20 geschlossene substituierte Methylidengruppen sind Äthyliden, 3,3-Dimethyl-2-butyliden, Benzyliden und Furfuryliden;
- und/oder
- $R^1$  zusammen mit  $R^4$  oder  $R^5$

den zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes, insbesondere eines 1,2,3,4-Tetrazolidin-5-thionringes, eines Hexahydro-1,2,4,5-tetrazin-3-thionringes, eines Hexahydro-1,2,4-triazin-3-thionringes oder eines 2,3,4,5-Tetrahydro-1,2,4-triazin-3-thionringes erforderlichen Rest; hierbei handelt es sich in der Regel um eine Methylengruppe, die gegebenenfalls einfach oder zweifach weiter substituiert sein kann, z.B. mit Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl; zwei derartige Substituenten, z.B. zwei Alkylreste, können ihrerseits zusammen mit dem Kohlenstoffatom der Methylengruppe einen Ring, insbesondere einen carbocyclischen Ring bilden, wie beispielsweise einen Cyclopentan-, Cyclohexan- oder 3,3,5-Trimethylcyclohexanring.

Beispiele für gesättigte aliphatische Gruppen sind Alkylreste, die geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein können und bis zu 18 C-Atome enthalten sowie weiter substituiert sein können, beispielsweise mit Carboxyl, Carbamoyl oder Nitril.

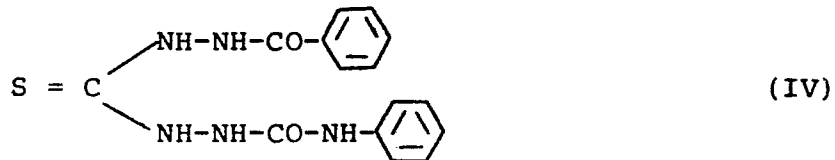
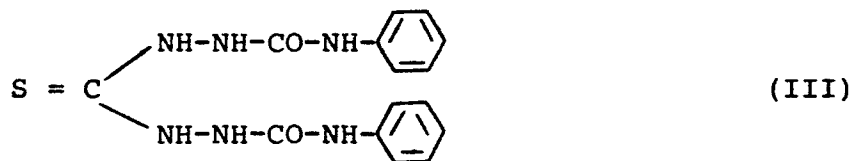
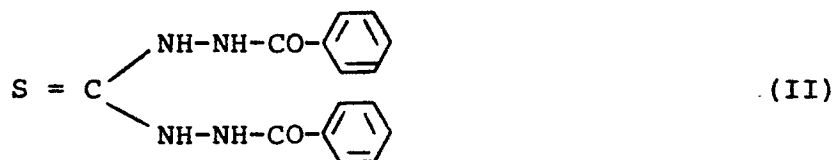
Eine geeignete olefinisch ungesättigte aliphatische Gruppe ist beispielsweise Allyl, geeignete heterocyclische Gruppen sind insbesondere stickstoffhaltige 5- oder 6-gliedrige Ringe, vor allem die oben angegebenen.

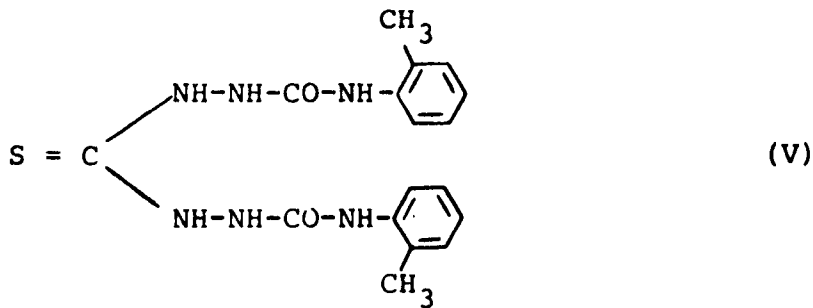
Als Aryl kommt insbesondere Phenyl in Frage, das substituiert sein kann, beispielsweise durch Halogen, Hydroxyl, Alkoxy, Alkylthio, Carboxyl, Sulfamoyl, Amino und/oder Alkyl.

Als Acylreste werden solche verstanden, die sich ableiten von aliphatischen oder aromatischen Carbon- oder Sulfonsäuren, einschließlich (Thio-) Kohlensäuremonoestern, Carbaminsäuren oder Sulfaminsäuren. Beispiele für derartige Acylreste sind Acetyl, Benzoyl, Phenylsulfonyl, Carbamoyl, Phenylcarbamoyl, Äthoxycarbonyl, Äthoxythiocarbonyl.

Die Verbindungen gemäß Formel (I) können gegebenenfalls mit einem diffusionsfest machenden Rest versehen sein, z.B. mit einer langkettigen Alkyl- oder Alkylengruppe, der gegebenenfalls über ein Heteroatom angeknüpft ist.

Besonders geeignete Verbindungen entsprechend der Formel (I) sind solche, bei denen mindestens einer der Reste  $R^1$  und  $R^4$  einen Acylrest mit  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^5$  Wasserstoff bedeuten, beispielsweise die folgenden Verbindungen:





Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach bekannten Methoden aus Thiocarbohydrazid erhalten werden, wie sie beispielsweise in der Literatur zu finden sind in

5 J. Indian Chem. Soc. 1, 141 und in J. Org. Chem. 34, 756.

#### Herstellung der Verbindung II

In einer Suspension von 53 g Thiocarbohydrazid in 350 ml Pyridin werden unter Rühren und Kühlung 116 ml Benzoylchlorid bei einer Temperatur von 25°C zugetropft. Nach

10 beendeter Zugabe wird noch 3 weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach mit 6 Liter Wasser versetzt. Der erhaltene Niederschlag wird abgetrennt, aus Methanol/Wasser umgefällt und nach Trocknen an der Luft

15 mit 1,7 Liter siedendem Essigester verrührt und nach Erkalten abgesaugt und an der Luft getrocknet. Es werden 112 g 1,5-Bisbenzoyl-thiocarbohydrazid erhalten, das bei 177-179°C unter Zersetzung schmilzt.



Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von photographischen Bildern durch Verarbeitung photographischer Materialien in Gegenwart der erfindungsgemäß zu verwendenden Substanzen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Materialien können nach den üblichen Verfahren mit den üblichen Entwicklern verarbeitet werden. Als Schwarz/Weiß-Entwicklersubstanzen können beispielsweise verwendet werden: Hydrochinon, p-Methylaminophenol und 1-Phenyl-3-pyrazolidon. Als Farbreaktanzsubstanzen  
10 können beispielsweise verwendet werden:

**N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin**

**4-Amino-3-methyl-N-äthyl-N-methoxyäthylanilin**

**Monomethyl-p-phenylendiamin**

**2-Amino-5-diäthylaminotoluol**

- 15 **N-Butyl-N-w -sulfobutyl-p-phenylendiamin**

**2-Amino-5-(N-äthyl-N-β-methansulfonamidäthyl-amino)-toluol**

**N-Äthyl-N-β-hydroxyäthyl-p-phenylendiamin**

**N,N-Bis-(β-hydroxyäthyl)-p-phenylendiamin**

**2-Amino-5-(N-äthyl-N-β-hydroxyäthylamino)-toluol**

- 20 und dergleichen.

Weitere brauchbare Farbreaktanz sind beispielsweise beschrieben in J.Amer.Chem.Soc. 73, 3100 (1951).

- Für die vorliegende Erfindung sind die üblichen Silberhalogenidemulsionen geeignet. Diese können als Silberhalogenid Silberchlorid, Silberchromid, Silberjodid oder  
25 Gemische davon enthalten.

Das erfindungsgemäß hergestellte photographische Material kann die üblichen Farbkuppler enthalten, die in der Regel den Silberhalogenidschichten selbst einverleibt sind. So enthält die rotempfindliche Schicht beispielsweise einen nicht diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes, in der Regel einen Kuppler vom Phenol- oder  $\alpha$ -Naphtholtyp. Die grünempfindliche Schicht enthält mindestens einen nicht diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes, wobei üblicherweise Farbkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons oder des Indazolons Verwendung finden. Die blauempfindliche Schicht-einheit schließlich enthält mindestens einen nicht diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes, in der Regel einen Farbkuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung. Farbkuppler dieser Arten sind in großer Zahl bekannt und in einer Vielzahl von Patentschriften beschrieben. Beispielhaft sei hier auf die Veröffentlichung "Farbkuppler" von W. Pelz in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band III (1961) und K. Venkataraman in "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. 4, 341 bis 387 Academic Press 1971 hingewiesen.

Als nicht diffundierende Farbkuppler können 2-Äquivalentkuppler verwendet werden; diese enthalten in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Substituenten, so daß sie zur Farbbildung nur zwei Äquivalente Silberhalogenid benötigen im Unterschied zu den üblichen 4-Äquivalentkupplern. Zu den einsetzbaren 2-Äquivalentkupplern gehören beispielsweise die bekannten DIR-Kuppler, bei denen der abspaltbare Rest nach Reaktion mit Farbwentwickleroxydationsprodukten

als diffundierender Entwicklungsinhibitor in Freiheit gesetzt wird. Weiterhin können zur Verbesserung der Eigenschaften des photographischen Materials die sogenannten Weißkuppler eingesetzt werden.

- 5 Die nicht diffundierenden Farbkuppler und farbgebenden Verbindungen werden den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen oder sonstigen Gießlösungen nach üblichen bekannten Methoden zugesetzt. Wenn es sich um wasser- oder alkalilösliche Verbindungen handelt, können sie den  
10 Emulsionen in Form von wäßrigen Lösungen, gegebenenfalls unter Zusatz von mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln wie Äthanol, Aceton oder Dimethylformamid, zugesetzt werden. Soweit es sich bei den nicht diffundierenden Farbkupplern und farbgebenden Verbindungen um  
15 wasser- bzw. alkaliunlösliche Verbindungen handelt, können sie in bekannter Weise emulgiert werden z.B., indem eine Lösung dieser Verbindungen in einem niedrigsiedenden organischen Lösungsmittel direkt mit der Silberhalogenidemulsion oder zunächst mit einer wäßrigen Gelatinelösung  
20 vermischt wird, worauf das organische Lösungsmittel in üblicher Weise entfernt wird. Ein so erhaltenes Gelatineemulgat der jeweiligen Verbindung wird anschließend mit der Silberhalogenidemulsion vermischt. Gegebenenfalls verwendet man zur Einemulgierung derartiger hydrophober  
25 Verbindungen zusätzlich noch sogenannte Kupplerlösungs- mittel oder Ölformer; das sind in der Regel höhersiedende

organische Verbindungen, die die in den Silberhalogenid-  
emulsionen zu emulgierenden nicht diffundierenden Farb-  
kuppler und Entwicklungsinhibitor abspaltenden Verbindungen  
in Form öliger Tröpfchen einschließen. Verwiesen sei in  
5 diesem Zusammenhang beispielsweise auf die US-Patentschrif-  
ten 2 322 027; 2 533 514; 3 689 271; 3 764 336 und 3 765 897.

Als Bindemittel für die photographischen Schichten wird vor-  
zugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder  
teilweise durch andere natürliche oder synthetische Binde-  
10 mittel ersetzt werden. An natürlichen Bindemitteln sind  
z.B. Alginsäure und deren Derivate wie Salze, Ester oder  
Amide, Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Alkyl-  
cellulose wie Hydroxyäthylcellulose, Stärke oder deren  
Derivate wie Äther oder Ester oder Caragenate geeignet.  
15 An synthetischen Bindemitteln seien erwähnt Polyvinyl-  
alkohol, teilweise verseiftes Polyvinylacetat, Poly-  
vinylpyrrolidon und dergleichen.

Die Emulsionen können auch chemisch sensibilisiert werden,  
z.B. durch Zusatz schwefelhaltiger Verbindungen bei der  
20 chemischen Reifung, beispielsweise Allylthiocyanat,  
Allylthioharnstoff, Natriumthiosulfat und ähnliche. Als  
chemische Sensibilisatoren können ferner auch Reduktions-  
mittel, z.B. die in den belgischen Patentschriften 493 464  
oder 568 687 beschriebenen Zinnverbindungen, ferner Poly-  
25 amine wie Diäthylentriamin oder Aminomethylsulfinsäure-  
derivate, z.B. gemäß der belgischen Patentschrift 547 323  
verwendet werden.

Geeignet als chemische Sensibilisatoren sind auch Edelmetalle bzw. Edelmetallverbindungen wie Gold, Platin, Palladium, Iridium, Ruthenium oder Rhodium. Diese Methode der chemischen Sensibilisierung ist in dem Artikel von R. Koslowsky, Z.wiss.Phot. 46, 65-72, (1951) beschrieben.

Es ist ferner möglich, die Emulsionen mit Polyalkylenoxidderivaten zu sensibilisieren, z.B. mit Polyäthylenoxid eines Molekulargewichtes zwischen 1000 und 20 000, ferner mit Kondensationsprodukten von Alkylenoxiden und aliphatischen Alkoholen, Glykolen, cyclischen Dehydratisierungsprodukten von Hexitolen, mit alkylsubstituierten Phenolen, aliphatischen Carbonsäuren, aliphatischen Aminen, aliphatischen Diaminen und Amiden. Die Kondensationsprodukte haben ein Molekulargewicht von mindestens 700, vorzugsweise von mehr als 1000. Zur Erzielung besonderer Effekte kann man diese Sensibilisatoren selbstverständlich kombiniert verwenden, wie in der belgischen Patentschrift 537 278 und in der britischen Patentschrift 727 982 beschrieben.

Die Emulsionen können auch optisch sensibilisiert sein, z. B. mit den üblichen Polymethinfarbstoffen, wie Neutrocyanine, basischen oder sauren Carbocyaninen, Rhodacyaninen, Hemicyaninen, Styrylfarbstoffen, Oxonolen und ähnlichen. Derartige Sensibilisatoren sind in dem Werk von F.M. Hamer "The Cyanine Dyes and related Compounds", (1964) beschrieben.

Die Emulsionen können zusätzlich die üblichen Stabilisatoren enthalten, wie z.B.:

Azaindene, vorzugsweise Tetra- oder Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind in dem Artikel von Birr, Z. Wiss. Phot. 47 (1952) 2 bis 58 beschrieben. Weitere geeignete Stabilisatoren sind u.a. heterocyclische Mercaptoverbindungen, z.B. Phenylmercaptotetrazol, quaternäre Benzthiazolderivate, Benztriazol und Ähnliche.

Die Emulsionen können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Formaldehyd oder halogensubstituierten Aldehyden, die eine Carboxylgruppe enthalten, wie Mucobromsäure, Diketonen, Methansulfonsäureester, Dialdehyden und dergleichen.

Weiterhin können die photographischen Schichten mit Härtern des Epoxityps, des heterocyclischen Äthylenimins oder des Acryloyltyps gehärtet werden. Beispiele derartiger Härter sind z.B. in der deutschen Offenlegungsschrift 2 263 602 oder in der britischen Patentschrift 1 266 655 beschrieben. Weiterhin ist es auch möglich, die Schichten gemäß dem Verfahren der deutschen Offenlegungsschrift 2 218 009 zu härten, um farbphotographische Materialien zu erzielen, die für eine Hochtemperaturverarbeitung geeignet sind.

Es ist ferner möglich, die photographischen Schichten bzw. die farbphotographischen Mehrschichtenmaterialien mit Härtern der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten, wie in den britischen Patentschriften 1 193 290, 1 251 091, 1 306 544, 1 266 655, der französischen Patentschrift 7 102 716 oder der deutschen Offenlegungsschrift 23 32 317 beschrieben ist. Beispiele derartiger Härter sind Alkyl- oder Arylsulfonylgruppen-haltige Diazinderivate, Derivate von hydrierten Diazinen oder Triazinen, wie z.B. 1,3,5-Hexahydrotriazin, Fluor-substituierte Diazinderivate, wie z.B. Fluorpyrimidin, Ester von 2-substituierten 1,2-Dihydrochinolin- oder 1,2-Dihydroisochinolin-N-carbonsäuren. Brauchbar sind weiterhin Vinylsulfonsäurehärter, Carbo-diimid- oder Carbamoylhärter, wie z.B. in den deutschen Offenlegungsschriften 22 63 602, 22 25 230 und 18 08 685, der französischen Patentschrift 1 491 807, der deutschen Patentschrift 872 153 und der DDR-Patentschrift 7218 beschrieben. Weitere brauchbare Härter sind beispielsweise in der britischen Patentschrift 1 268 550 beschrieben.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen können in diffusionsfähiger oder in diffusionsfester Form in mindestens eine Schicht oder Zwischenschicht eines photographischen Materials sowohl in emulgierter als auch in dispergierter oder löslicher Form eingebracht werden. Sie können den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsions-schichten nach der chemischen Reifung oder der fertigen Gießlösung zugesetzt oder auch zusammen mit der letzten Schutzschicht aufgebracht werden. Gegebenenfalls können die

erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen in die photographischen Materialien vor der Erstentwicklung mittels eines Bades eingebracht werden.

Die Konzentration der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen in den Schichten oder in einem Bad kann innerhalb weiterer Grenzen schwanken. Sie richtet sich nach dem gewünschten Effekt und der Zusammensetzung des photographischen Materials. Bei Verwendung in einer photographischen Schicht haben sich Mengen von  $10^{-7}$  bis  $10^{-4}$  mol pro  $m^2$  als geeignet erwiesen. Bevorzugt sind Mengen zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-5}$  mol/ $m^2$ .

Auch für den Fall, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen in das Material vor der Erstenwicklung eingebadet werden sollen, sind optimale Konzentrationen im Bad leicht durch wenige einfache Handversuche zu ermitteln. Hier haben sich Konzentrationen zwischen  $10^{-6}$  bis  $10^{-2}$  mol/l als ausreichend erwiesen. Besonders bevorzugt sind Konzentrationen zwischen  $10^{-5}$  -  $10^{-3}$  Mol/l Behandlungsbad.

Die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind um so erstaunlicher, als hier durch eine chemische Substanz zwei an sich einander entgegengerichtete Wirkungen gezielt erreicht werden können: Eine stabilisierende Wirkung bei der Erstentwicklung von photographischen Umkehrmaterialien und eine verschleiende Wirkung bei der Zweitentwicklung von photographischen Umkehrmaterialien. Die Verbindungen, insbesondere beispielsweise die Verbindungen der Formel (II), können überdies einen stabilisierenden Effekt bei der üblichen Color-Negativ-Entwicklung bewirken.



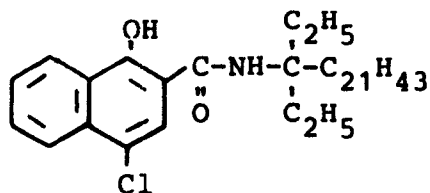
Ein weiteres Kennzeichen der genannten Verbindungen ist ihre sehr gleichmäßige Wirkung auf die verschiedenen Emulsionsschichten, die in Abhängigkeit von der angewandten Konzentration der Verbindungen bei gleicher  
5 Entwicklungszeit zu einer Parallelverschiebung der Gradationen führt oder aber eine weitgehend beliebige Einstellung der Erstentwicklungszeit ermöglicht.

Die Vorteilhaftigkeit der erfindungsgemäß zu verwendenden Stabilisatoren wird anhand der folgenden Beispiele deutlich,  
10 lich, ohne daß die Erfindung auf die Ausführungsformen in diesen Beispielen beschränkt ist.

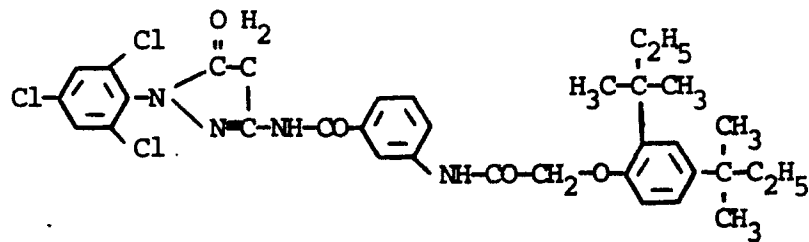
Beispiel

Auf einen Schichtträger aus Zellulosetriacetat mit einer Antihaloschicht aus schwarzem kolloidalem Silber werden nacheinander aufgetragen:

- 5 Schicht 1: Eine Blaugrünschicht, enthaltend eine Silberbromidjodidemulsion mit 7 Mol-% Jodid, hergestellt gemäß Glafkides "Photographic Chemistry", Vol. 1, Seite 289 ff, Fountain Press, London 1958. Der Silbergehalt der Emulsion beträgt
- 10 - ausgedrückt in  $\text{AgNO}_3$  - 100 g pro kg Emulsion. Die Emulsion wird in bekannter Weise durch Zusätze von Schwefelverbindungen und Gold-I-Verbindungen gereift. Sie ist für den roten Spektralbereich sensibilisiert und enthält einen
- 15 Farbkuppler folgender Formel:



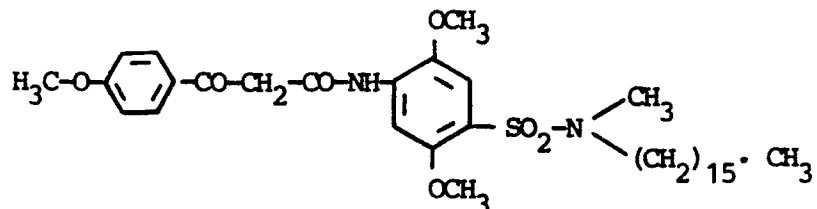
- Schicht 2: Eine zweite Blaugrünschicht, enthaltend eine Silberbromidjodidemulsion mit 6 Mol-% Jodid, hergestellt nach dem unter Schicht 1 beschriebenen Verfahren, jedoch mit einer höheren Empfindlichkeit. Die Schicht enthält den gleichen Farbkuppler wie Schicht 1.
- 20
- Schicht 3: Eine Purpurschicht, enthaltend eine Silberbromidjodidemulsion wie unter Schicht 1 beschrieben, jedoch für den grünen Spektralbereich sensibilisiert. Sie enthält einen Kuppler folgender Formel:
- 25



Schicht 4: Eine zweite Purpurschicht enthaltend eine Emulsion, wie unter Schicht 2 beschrieben, jedoch für den grünen Spektralbereich sensibilisiert und mit dem gleichen Kuppler wie Schicht 3.

Schicht 5: Eine Gelbfilterschicht aus einem Silbersol.

Schicht 6: Eine Gelbschicht, enthaltend eine Silberbromidjodidemulsion mit 4 Mol-% Jodid, hergestellt wie unter Schicht 1 beschrieben, die für den blauen Spektralbereich empfindlich ist. Die Schicht enthält einen Kuppler folgender Formel:



Schicht 7: Eine weitere Gelbschicht enthaltend eine Silberbromidjodidemulsion mit 6 Mol-% Jodid, hergestellt wie unter Schicht 1 beschrieben, jedoch mit einer höheren Empfindlichkeit im blauen Spektralbereich als Schicht 6. Die Schicht enthält den gleichen Farbkuppler wie Schicht 6.

Schicht 8: Der Aufbau wird mit einer Schutzschicht abgeschlossen. Die hierzu verwendete Gießlösung enthält neben dem Härtings- und Netzmittel 1,6 % Gelatine. Auftrag entsprechend 50 ml/qm.

5 Die Gießlösung für Schicht 8 wird wie folgt variiert (Menge pro Liter Gießlösung):

A: Gießlösung ohne weiteren Zusatz

B: Gießlösung mit 100 mg Vergleichssubstanz

C: Gießlösung mit 100 mg Verbindung II

10 D: Gießlösung mit 100 mg Verbindung V

E: Gießlösung mit 200 mg Verbindung II

F: Gießlösung mit 60 mg Verbindung III

Als Vergleichssubstanz wird das als Stabilisator bekannte 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol verwendet.

15 Die Materialien werden in üblicher Weise bildmäßig belichtet und einer Umkehrverarbeitung mit den folgenden Bädern unterworfen:

#### Verarbeitung I

Das photographische Material wird 8 Minuten lang bei 30°C  
20 in dem folgenden Erstentwickler I entwickelt. Anschließend wird das photographische Material einem Stopbad unterworfen, gewässert, zweitbelichtet und 6 Minuten lang in dem  
Entwickler II entwickelt. Nach der Zweitentwicklung wird  
25 wie üblich gestoppt, gewässert, gebleicht und fixiert, gewässert und getrocknet.

Entwickler I (Konzentration pro Liter)

|    |                                      |      |    |
|----|--------------------------------------|------|----|
|    | Äthylendiamintetraessigsäure         | 2    | g  |
|    | Soda sicc.                           | 27,5 | g  |
|    | Natriumsulfit sicc.                  | 50   | g  |
| 5  | 1-Phenyl-3-pyrazolidon               | 0,3  | g  |
|    | Hydrochinon                          | 6    | g  |
|    | Kaliumrhodanid, 50 %ig               | 5    | ml |
|    | Kaliumbromid                         | 2    | g  |
|    | Natriumhydrogencarbonat              | 6    | g  |
| 10 | Kaliumjodid, 0,1 %ige wäßrige Lösung | 15   | ml |
|    | pH-Wert: 10,0                        |      |    |

Entwickler II (Konzentration pro Liter)

|    |   |     |    |
|----|---|-----|----|
|    | Äthylendiamintetraessigsäure                          | 2   | g  |
| 15 | Dinatriumsalz der 1-Hydroxy-äthan-1,1-diphosphonsäure | 2   | g  |
|    | Trinatriumphosphat sicc.                              | 60  | g  |
|    | Natriumsulfit   | 5   | g  |
|    | 4-Amino-3-methyl-N-äthyl-N-(β-hydroxy-äthyl)-anilin   | 5   | g  |
| 20 | Kaliumbromid  | 2   | g  |
|    | Poly 1-(2-hydroxyethylmercapto)-propylenoxid *        | 500 | mg |
|    | Natriumhydroxid                                       | 2,4 | g  |
|    | Hydroxylaminsulfat                                    | 1   | g  |

pH-Wert: 12,1

25 \* MG: ca. 2912

Verarbeitung II

Es wird wie unter Verarbeitung I angegeben verfahren mit folgender Abänderung:

- 5 Die Zweitbelichtung wird ausgelassen, statt dessen wird das Material 2 Minuten mit einem wäßrigen Bad behandelt, welches lediglich 30 g NaOH pro Liter enthält.

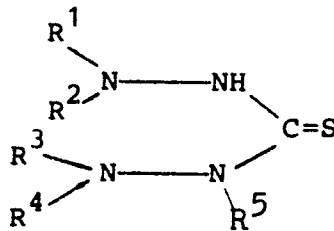
Es werden folgende Maximaldichten erhalten:

| Probe | Verarbeitung     |      |      |                  |      |      |
|-------|------------------|------|------|------------------|------|------|
|       | I                |      |      | II               |      |      |
|       | D <sub>max</sub> |      |      | D <sub>max</sub> |      |      |
|       | gb               | pp   | bg   | gb               | pp   | bg   |
| A     | 2,71             | 3,09 | 2,82 | 1,91             | 1,65 | 2,02 |
| B     | 3,11             | 3,49 | 2,92 | 1,96             | 1,51 | 1,86 |
| C     | 3,12             | 3,40 | 2,93 | 2,64             | 2,72 | 2,80 |
| D     | 3,12             | 3,39 | 2,90 | 3,05             | 3,29 | 2,84 |
| E     | 3,24             | 3,47 | 2,99 | 3,09             | 3,26 | 3,03 |
| F     | 3,08             | 3,27 | 2,87 | 3,15             | 3,06 | 3,00 |

- 10 Während demnach bekannte Stabilisatoren die Farbstoffbildung im Zweitentwickler behindern, wird die Farbstoffbildung durch die erfindungsgemäß zu verwendenden Substanzen derart begünstigt, daß auf eine Zweitbelichtung verzichtet werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Bildern durch Verarbeitung von photographischen Materialien mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Verarbeitung des photographischen Materials in Gegenwart wenigstens einer Verbindung der folgenden Formel vorgenommen wird:



worin bedeuten

- 10  $R^1, R^4$  gleich oder verschieden, Wasserstoff, eine gesättigte oder olefinisch ungesättigte aliphatische Gruppe, Aryl, eine heterocyclische Gruppe oder Acyl;
- 15  $R^2, R^3$  gleich oder verschieden, Wasserstoff, eine gesättigte oder olefinisch ungesättigte aliphatische Gruppe, Aryl oder eine heterocyclische Gruppe;
- $R^5$  Wasserstoff,

und/oder

$R^1$  zusammen mit  $R^2$

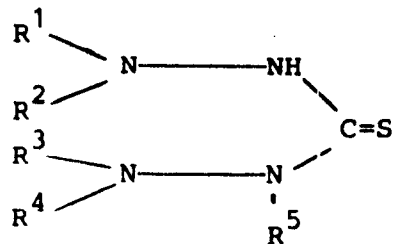
und/oder

- 5  $R^3$  zusammen mit  $R^4$  eine gegebenenfalls durch Alkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe oder Acyl substituierte Methylidengruppe, wobei zwei derartige Substituenten zusammen mit dem Kohlenstoffatom der Methylidengruppe einen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring vervollständigen können;

10 und/oder

- $R^1$  zusammen mit  $R^4$  oder  $R^5$  den zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes erforderlichen Rest.

- 15 2. Lichtempfindliches photographisches Material mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, gekennzeichnet durch den Gehalt an wenigstens einer Verbindung der folgenden Formel:





worin bedeuten

5  $R^1, R^4$  gleich oder verschieden, Wasserstoff, eine gesättigte oder olefinisch ungesättigte aliphatische Gruppe, Aryl, eine heterocyclische Gruppe oder Acyl;

$R^2, R^3$  gleich oder verschieden Wasserstoff, eine gesättigte oder olefinisch ungesättigte aliphatische Gruppe, Aryl oder eine heterocyclische Gruppe;

$R^5$  Wasserstoff;

10 und/oder

$R^1$  zusammen mit  $R^2$

und/oder

15  $R^3$  zusammen mit  $R^4$  eine gegebenenfalls durch Alkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe oder Acyl substituierte Methylidengruppe, wobei zwei derartige Substituenten zusammen mit dem Kohlenstoffatom der Methylidengruppe einen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring vervollständigen können;

20

und/oder

$R^1$  zusammen mit  $R^4$  oder  $R^5$  den zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes erforderlichen Rest.

- 5     3. Material nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß  
in der angegebenen Formel  $R^1$  und/oder  $R^4$  eine Acyl-  
gruppe bedeutet, die sich von aliphatischen oder aro-  
matischen Carbon- oder Sulfonsäuren, einschließlich  
Kohlensäuremonoestern, Thiokohlensäuremonoester,  
10     Carbaminsäuren oder Sulfaminsäuren ableitet.
4. Material nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß  
in der angegebenen Formel  $R^1$  zusammen mit  $R^2$  und/oder  
 $R^3$  zusammen mit  $R^4$  eine Methylidengruppe bedeuten, die  
Teil eines Cyclopentan-, Cyclohexan-, Indan-, Indanon-,  
15     Indandion-, Piperidin-, Pyrrolidon- oder Indolonringes  
ist.
5. Material nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß  
 $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^5$  Wasserstoff bedeuten.