



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 03 036 T2 2006.01.19**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 324 129 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 03 036.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 080 170.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **09.12.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.07.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **23.02.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.01.2006**

(51) Int Cl.⁸: **G03C 7/305 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

28132 20.12.2001 US

(73) Patentinhaber:

Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y., US

(74) Vertreter:

**WAGNER & GEYER Partnerschaft Patent- und
Rechtsanwälte, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, GB

(72) Erfinder:

**Gordon, Stuart Terrance, Rochester, New York
14650-2201, US; Lunt, Sharon Ruth, Rochester,
New York 14650-2201, US; Southby, David
Thomas, Rochester, New York 14650-2201, US;
Arcus, Robert Alexander, Rochester, New York
14650-2201, US**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Entwicklung eines photographischen Elementes, das einen ein Elektronenübertragungsmittel Freisetzenden Kuppler enthält**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entwicklung eines photographischen Silberhalogenidelementes, das eine Verbindung enthält, die ein Elektronenübertragungsmittel (ETARC) freisetzt, das zu einer selektiven Entwicklungsbeschleunigung für eine verbesserte, photographische Bildaufzeichnung geeignet ist.

[0002] Zu den grundlegenden Verfahren zur Herstellung geeigneter Farbbilder aus exponierten, farbphotographischen Silberhalogenidmaterialien gehören mehrere Stufen der photochemischen Entwicklung, wie die Farbentwicklung, das Bilderausbleichen, das Fixieren von Silberhalogenid und eine Wasserwäsche oder eine Farbbild-Stabilisierung unter Verwendung von geeigneten photochemischen Zusammensetzungen und automatisch arbeitenden Entwicklungsvorrichtungen. Photographische Farbentwickler-Zusammensetzungen werden dazu verwendet, um die erwünschten Farbbilder in dem Photoentwicklungsverfahren frühzeitig bereitzustellen. Derartige Zusammensetzungen enthalten im Allgemeinen Farbentwicklerverbindungen, zum Beispiel 4-Amino-3-methyl-N-(2-methansulfonamidoethyl)anilin als Reduktionsmittel für die Reaktion mit geeigneten Farbe erzeugenden Kupplern unter Erzeugung der gewünschten Farbstoffe.

[0003] Traditionell erforderte das Farbentwicklungsverfahren ein oder zwei Tage, bis der Verbraucher die erwünschten Abzüge erhalten hat. In den vergangenen Jahren haben die Verbraucher einen schnelleren Service gefordert und an manchen Stellen, bekannt als "Minilabs", ist es erwünscht, dass der Verbraucher die gewünschten Abzüge innerhalb einer Stunde erhält. Hierzu ist es erforderlich, dass die Photoentwicklungsverfahren schneller ablaufen und die Verminderung der Entwicklungsdauer auf wenige Minuten ist der ultimative Wunsch in der Industrie. Es sind große Anstrengungen hinsichtlich der Co-Optimierung von photographischem Film/Papier und Verfahren in Richtung sehr kurzer Entwicklungszeiten von zwei Minuten oder weniger unternommen worden.

[0004] Die Verminderung der Entwicklungsdauer des "Display"-Elementes oder des farbphotographischen Papiers wurde durch eine Anzahl von jüngeren Innovationen ermöglicht, wozu die Verwendung von überwiegend Silberhalogenidemulsionen in den Display-Elementen gehört. Die US-A-4 892 804 (Vincent u.A.) beschreibt übliche Farbentwickler-Zusammensetzungen für die Verwendung mit photographischen Elementen mit hohem Chloridgehalt, die einen beträchtlichen kommerziellen Erfolg in der photographischen Industrie gefunden haben.

[0005] Farbnegativfilme jedoch enthalten im Allgemeinen wenig oder kein Silberchlorid in ihren Emulsionen und in ihnen liegt im Allgemeinen Silberbromid als vorwiegendes Silberhalogenid vor. In mehr typischer Weise sind die Emulsionen Silberbromiodidemulsionen mit Silberiodidkonzentrationen bis zu mehreren Mol-%. Derartige Filme erfordern diese Emulsionstypen, da Emulsionen mit hohem Silberchloridgehalt nicht die ausreichende Lichtempfindlichkeit aufweisen, um sie in Materialien von Kameraempfindlichkeit verwenden zu können, obgleich sie den Vorteil der raschen Entwicklung haben, ohne wesentliche Veränderungen bezüglich der Farbentwicklerlösung. Werden Farbnegativfilme entwickelt bei einer Entwicklungsdauer von weniger als 120 Sekunden, so ergeben sich nicht-neutrale Veränderungen in der Farbbalance. Speziell wird die untere Schicht stärker beeinflusst als die obere Schicht, sodass ein Film, der zu einem ausgewogenen Kontrast zwischen den Schichten in einem standardisierten Entwicklungszyklus führt, unerwünschte Kontrastfehler erzeugt, wenn er in einer kürzeren Entwicklungszeit entwickelt wird.

[0006] Verfahren zur Beschleunigung der Entwicklung von exponierten Silberhalogenidkörnern, die ein stärkeres, photographisches Ansprechvermögen mit kleineren Silberhalogenidkörnern ermöglichen und/oder mit einer geringeren Körnigkeit, sind realisiert worden. Beispielsweise beschreibt die US-A-4 912 025 die Freisetzung von Elektronenübertragungsmitteln (ETAs) für die Entwicklungsbeschleunigung ohne gleichzeitigen Anstieg von Körnigkeit und Schleier. Diese Verbindungstypen werden üblicherweise bezeichnet als Elektronenübertragungsmittel freisetzende Kuppler oder ETARCs. In jüngerer Zeit beschreibt die US-A-5 605 786 ein Verfahren der bildweisen Freisetzung einer ETA-Verbindung, bei der eine -O-CO-(T)_n-(ETA) Gruppe an die abkupplende Position der ETARC-Verbindung gebunden ist. Zusätzlich beschreibt die US-A-4 859 578 1-Aryl-3-pyrazolidinon-ETAs in Kombination mit einer ein lösliches Mercaptan freisetzenden Verbindung. Derartige Verbindungen jedoch sind nicht aufzeichnungsselektiv, sodass hierdurch das Kontrastfehler-Problem nicht gelöst wird.

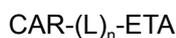
[0007] Die Verwendung von keine Ballastgruppen aufweisenden ETARCs-Verbindungen führt oftmals zu einem höheren Kontrast in einander benachbarten Schichten. Eine Klassen von Ballast aufweisenden ETARC-Verbindungen wird beschrieben in der US-A-6 110 657 von Lunt u.A. und in der US-A- 6 114 103 von Friday u.A.; und in der EP 1 111 458 A1 (veröffentlicht am 27. Juni 2001). Keine dieser Literaturstellen jedoch

verwendet Elektronenübertragungsmittel mit verkürzten Entwicklungszeiten.

[0008] Die US-A-5 972 584 und die US-A-5 932 399 beschreiben die Verwendung von bestimmten Elektronenübertragungsmitteln, die in Entwicklerlösung vorhanden sind oder in den Film eingeführt wurden. Die US-A-6 020 112 beschreibt die Verwendung von Elektronenübertragungsmitteln in verkürzten Entwicklungszeiten bei Verwendung in Silberhalogenidemulsionen von hohem Chloridgehalt. Die US-A-5 830 627 beschreibt die Verwendung eines blockierten Elektronenübertragungsmittels und eines raschen Entwicklungszyklus. Bei Entwicklung mittels eines Schnellentwicklers mit einem speziellen Additiv wird das Elektronenübertragungsmittel in nicht-bildweiser Form freigesetzt und liefert eine verbesserte Entwickelbarkeit der aufgetragenen Schicht.

[0009] Es besteht dennoch ein Bedürfnis für ein Verfahren zur Entwicklung von Filmen durch Schnellentwicklung, das nicht zu unerwünschten Kontrastfehlern in dem entwickelten Film führt.

[0010] Diese Erfindung stellt ein Verfahren zur Entwicklung eines photographischen Silberbromiodidelementes bereit, bei dem man das photographische Element mit einem Farbentwickler weniger als 120 Sekunden lang in Kontakt bringt, wobei das photographische Element einen Träger aufweist und mehr als eine einen Farbstoff erzeugende Einheit, und wobei die den Farbstoff erzeugende Einheit, die dem Träger am nächsten liegt, mehrere Emulsionsschichten aufweist, und wobei die am wenigsten lichtempfindliche Schicht eine Verbindung enthält, die ein Elektronenübertragungsmittel freizusetzen vermag, wie durch die Formel dargestellt wird:



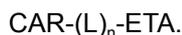
worin:

CAR ein Trägerrest ist, der bei Reaktion mit oxidierter Entwicklerverbindung den Rest $-(\text{L})_n\text{-ETA}$ freizusetzen vermag;

L eine divalente, verbindende Gruppe ist, wobei gilt, dass L nicht $-\text{O}-\text{CO}-$ ist; n gleich 0, 1 oder 2 ist; und ETA ein freisetzbare 1-Aryl-3-pyrazolidinon-Elektronenübertragungsmittel ist mit einem berechneten log Verteilungskoeffizienten ($c \log P$) von größer als oder gleich 2,40, gebunden an L oder an CAR durch entweder das Stickstoffatom in der 2-Position oder das Sauerstoffatom, das an die 3-Position des Pyrazolidinonringes gebunden ist.

[0011] Diese Erfindung erlaubt den Aufbau von Filmen, der einen neutralen Kontrast in verkürzten Entwicklungszeiten liefert unter Beibehaltung einer guten Kurvenform in standardisierten Entwicklungszyklen. Diese speziellen Ballast aufweisenden ETARCs, die im Rahmen der Erfindung verwendet werden, können selektiv in der geeigneten Aufzeichnung (record) aufgetragen werden, um eine Kontraststeigerung zu erzeugen, in welchem Bereich der Kurve diese auch immer benötigt wird. Ungleich dem Stande der Technik, der die Freisetzung von Elektronenübertragungsmitteln, in nicht-bildweiser Form umfasst, wenn die Freisetzung im Rahmen der Schnellentwicklung angewandt wird, liefert diese Erfindung die bildweise Freisetzung eines Elektronenübertragungsmittels. Eine derartige bildweise Freisetzung liefert Vorteile bezüglich der Bildaufzeichnung. Die bildweise Freisetzung von einer ETARC-Verbindung ermöglicht es, dass eine hohe Konzentration an ETA vorliegt, wo die Entwicklung voranschreitet unter Verstärkung des Signals. Ferner findet in nicht-bildweisen Bereichen nur eine geringe oder keine Freisetzung von ETA statt, sodass eine willkürliche Schleierdichte nicht verstärkt wird, was der Fall wäre bei einer nicht-bildweisen Freisetzung, wie sie im Stande der Technik beschrieben wird. Infolgedessen verstärkt die bildweise Freisetzung das erwünschte Signal wirksamer und das unerwünschte Geräusch weniger wirksam wie im Falle einer nicht-bildweisen Freisetzung.

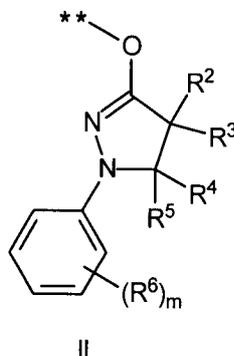
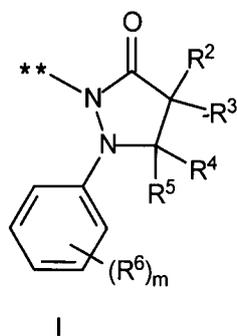
[0012] Die ETARCs, die in den photographischen Elementen verwendet werden, die nach dem Verfahren der Erfindung entwickelt werden, werden dargestellt durch die Formel



[0013] ETA ist ein 1-Aryl-3-pyrazolidinon-Derivat mit einem berechneten log Verteilungskoeffizienten ($c \log P$) von größer als 2,40 bei Verwendung von MedChem v3.54. (Medicinal Chemistry Project, Pomona College, Claremont, CA, 1987). Vorzugsweise liegt der $c \log P$ -Wert zwischen 2,40 und 3,50 und umfasst diese Werte. Bei Reaktion mit oxidierter Entwicklerverbindung während der Entwicklung lässt der CAR-Rest das $-(\text{L})_n\text{-ETA}$ -Fragment frei. Der Rest ETA wird vom $-(\text{L})_n\text{-}$ freigesetzt und wird ein aktives Elektronenübertragungsmittel, das die Entwicklung zu beschleunigen vermag unter Entwicklungsbedingungen, die angewandt werden zur Herstellung des gewünschten Farbstoffbildes.

[0014] Die als Elektronenübertragungsmittel geeigneten Pyrazolidinone, die erkannt wurden als geeignet zur Erzeugung eines Entwicklungsanstieges, leiten sich ab von Verbindungen ganz allgemein des Typs, der beschrieben wird in den US-A-4 209 580; 4 463 081; 4 471 045 und 4 481 287 sowie in der veröffentlichten, japanischen Patentanmeldung Nr. 62-123172. Derartige Verbindungen haben eine 3-Pyrazolidinonstruktur mit einer unsubstituierten oder substituierten Arylgruppe in der 1-Position. Vorzugsweise haben diese Verbindungen ein oder mehrere Alkylgruppen in den 4- oder 5-Positionen des Pyrazolidinonringes.

[0015] Bevorzugte Elektronenübertragungsmittel, die für die Verwendung im Rahmen dieser Erfindung geeignet sind, werden durch die Strukturformeln I und II dargestellt:



** kennzeichnet den Punkt der Bindung an CAR-(L)_n-;

R² und R³ stehen jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, CH₂OR⁷ oder CH₂OC(O)R⁷, worin R⁷ eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl- oder eine ein Heteroatom enthaltende Gruppe ist. Stehen R² und R³ für Alkyl-, CH₂OR⁷- oder CH₂OC(O)R⁷-Gruppen und steht R⁷ für eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppe, so hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn R² und R³ 3 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen. Steht R⁷ für eine ein Heteroatom enthaltende Gruppe, so hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn R² und R³ 4 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen. R⁷ kann beispielsweise eine Morpholino-, Imidazol-, Triazol- oder Tetrazolgruppe enthalten oder eine Sulfid- oder Etherbindung.

[0016] R⁴ und R⁵ stehen jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise stehen R⁴ und R⁵ jeweils für Wasserstoff.

[0017] R⁶, der in den Ortho-, Meta- oder Para-Positionen des aromatischen Ringes vorliegen kann, ist ein beliebiger Substituent, der den erforderlichen log Verteilungskoeffizienten oder die Funktionalität der ETARC-Verbindung nicht stört. Im Falle einer Ausführungsform steht R⁶ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, Halogen, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Amido-, Sulfonamido-, Ester-, Cyano-, Sulfon-, Carbamoyl- oder Ureidogruppe oder eine ein Heteroatom enthaltende Gruppe oder einen ein Heteroatom enthaltenden Ring. Vorzugsweise steht R⁶ für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen. m steht für 0 bis 5. Ist m größer als 1, so können die Substituenten R⁶ gleich oder verschieden sein oder sie können gemeinsam einen carbozyklischen oder heterozyklischen Ring bilden.

[0018] Besonders bevorzugte, freisetzbare Elektronenübertragungsmittel, geeignet für die Verwendung im Rahmen der Erfindung, werden dargestellt durch die Tabelle I, wobei R⁴ und R⁵ für Wasserstoffatome stehen:

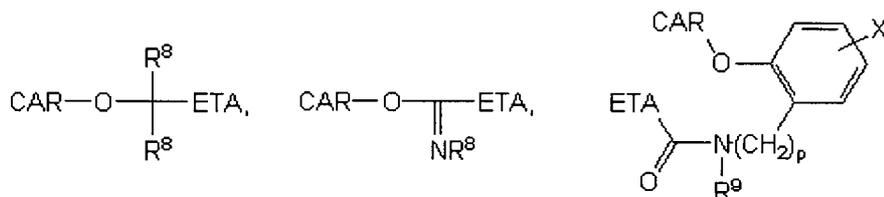
TABELLE I

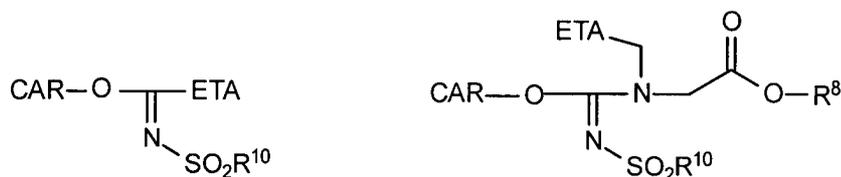
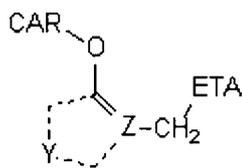
ETA Nr.	R ²	R ³	R ⁶
1	CH ₃	CH ₂ OC(O)iPr	H
2	CH ₃	CH ₂ OC(O)tBu	H
3	CH ₃	CH ₂ OC(O)Et	p- CH ₃
4	CH ₃	CH ₂ OC(O)Et	3,4-Dimethyl
5	H	CH ₂ OC ₄ H _{9-n}	p-OCH ₃
6	CH ₃	CH ₂ OC(O)CH ₂ -O-(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ SMe	H

[0019] Die Menge an ETARC, die im Rahmen dieser Erfindung verwendet werden kann, kann jeder beliebigen Konzentration entsprechen, die für den beabsichtigten Zweck effektiv ist. Ein Bereich für die Verbindung, die verwendet wird, liegt bei einer Konzentration von 6 µMolen/m² bis 500 µMolen/m². Ein bevorzugter Konzentrationsbereich liegt bei 20 µMolen/m² bis 140 µMolen/m².

[0020] Die Gruppe ETA ist an den Kuppler in einer Position gebunden, die bewirkt, dass die Gruppe ETA, bis sie freigesetzt wird, inaktiv ist. Der Punkt der Bindung der Gruppe ETA an CAR oder an die CAR-(L)_n-Bindung erfolgt entweder durch das Stickstoffatom in der 2-Position oder den Sauerstoff, der an die 3-Position des Pyrazolidinonringes gebunden ist, wie für die Strukturen I oder II dargestellt. Eine derartige Bindung inaktiviert die Gruppe ETA, sodass es unwahrscheinlich ist, dass sie zu unerwünschten Reaktionen während der Aufbewahrung des photographischen Materials führt. Jedoch reagiert der oxidierte Entwickler, der in bildweiser Form als Folge der Silberhalogenidentwicklung erzeugt wird, mit dem CAR-Rest, was zur Spaltung der Bindung zwischen CAR und L führt. L unterliegt einer weiteren Reaktion unter Freisetzung des aktiven ETA-Restes.

[0021] Die verbindende Gruppe -(L)_n- wird verwendet, um eine gesteuerte Freisetzung des ETA-Restes von dem Kupplerrest herbeizuführen, sodass der Effekt der beschleunigten Silberhalogenidentwicklung rasch erzeugt werden kann. L steht für eine divalente, verbindende Gruppe, die eine gute abgehende Gruppe ist und die Freisetzung von ETA ermöglicht ohne lange Verzögerung. n steht für 0, 1 oder 2. L steht nicht für -O-CO-. Es können verschiedene Typen von bekannten verbindenden Gruppen verwendet werden. Hierzu gehören Chinonmethid-Verbindungsgruppen, wie sie beschrieben werden in der US-A-4 409 323; Pyrazolonmethid-Verbindungsgruppen, wie sie beschrieben werden in der US-A-4 421 845; sowie intramolekulare, nukleophile Verbindungsgruppen vom Verdrängungstyp, wie sie beschrieben werden in der US-A-4 248 962. Zu Beispielen von CAR--L--ETA gehören

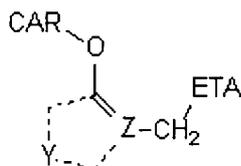
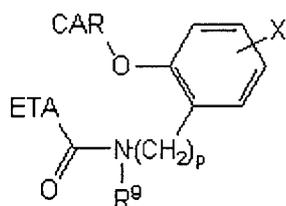




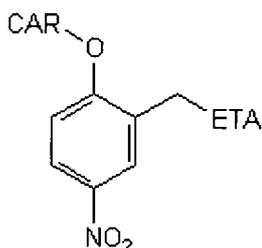
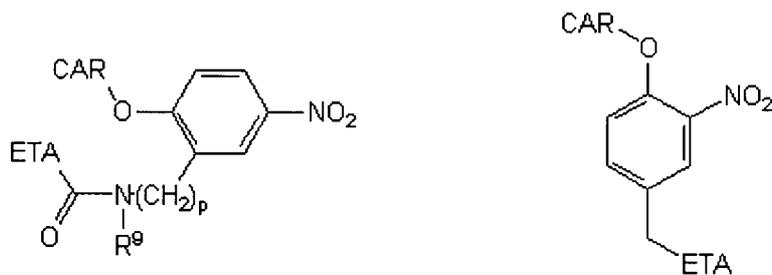
worin R^8 jeweils unabhängig voneinander stehen kann für ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen. Weiter bevorzugt steht R^8 für eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. R^9 ist eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 6 bis 10 Kohlenstoffatomen. X ist eine $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, Sulfon-, Sulfonamid-, Halogen- oder Alkoxy-carbonylgruppe und p steht für 0 oder 1.

[0022] Y steht für die Atome, die erforderlich sind zur Erzeugung eines substituierten oder unsubstituierten, carbozyklischen, aromatischen Ringes oder eines substituierten oder unsubstituierten, heterozyklischen, aromatischen Ringes. Vorzugsweise bildet Y einen carbozyklischen, aromatischen Ring mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder einen 5-gliedrigen, heterozyklischen, aromatischen Ring. Zu geeigneten heterozyklischen Ringen gehören Pyrazole, Imidazole, Triazole, Pyrazolotriazole usw. R^{10} ist eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppe. Z steht für ein Kohlenstoff- oder Stickstoffatom.

[0023] Besonders geeignete Verbindungsgruppen sind innerhalb der Formeln enthalten, die unten CAR-L-ETA darstellen:



worin Y steht für die Atome, die erforderlich sind zur Erzeugung eines substituierten oder unsubstituierten Phenylringes, worin Z ein Kohlenstoffatom ist und R^9 und p, wie oben definiert, sind. Zu typischen geeigneten Verbindungsgruppen gehören:



worin R^9 , wie oben definiert, ist und p gleich 0 oder 1 ist.

[0024] CAR ist ein Trägerrest, der $-(L)_n$ -ETA bei Reaktion mit oxidierter Entwicklerverbindung freizusetzen vermag. Im Falle einer bevorzugten Ausführungsform ist CAR ein Kupplerrest, der den Rest $-(L)_n$ -ETA von der Kupplungsstelle während der Reaktion mit einer aus einem primären Amin bestehenden, oxidierten Farentwicklerverbindung freizusetzen vermag. CAR-Träger, die durch Reaktion mit oxidierter Entwicklerverbindung angestoßen wurden, sind dazu befähigt, eine photographisch geeignete Gruppe (PUG) freizusetzen und sie sind gut bekannt in der Entwicklungsinhibitoren freisetzenden (DIR) Technologie, wo der Rest PUG ein Entwicklungsinhibitor ist. Typische Literaturstellen bezüglich Trägern vom Hydrochinontyp sind die US-A-3 379 529; 3 297 445 und 3 975 395. Die US-A-4 108 663 beschreibt die ähnliche Freisetzung von Aminophenol- und Aminonaphtholträgern, während die US-A-4 684 604 PUG-freisetzende Hydrazid-Träger beschreibt. Alle diese Verbindungen können klassifiziert werden als Redox-aktivierte Träger für die PUG-Freisetzung.

[0025] Ein weit größerer Wissenstand wurde über die Jahre im Falle von Trägern aufgebaut, wobei ein Kuppler einen PUG-Rest freisetzt nach Kondensation mit einer aus einem primären Amin bestehenden Farentwicklerverbindung. Diese lassen sich klassifizieren als Kupplungsaktivierte Träger. Repräsentativ sind die US-A-3 148 062; 3 227 554; 3 617 291; 3 265 506; 3 632 345 und 3 660 095.

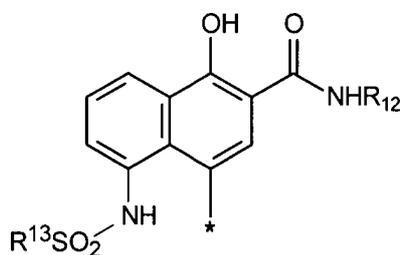
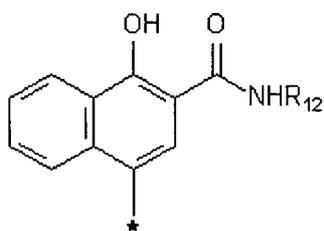
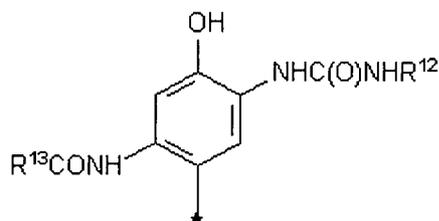
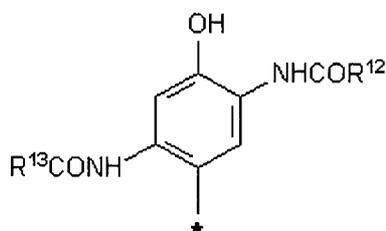
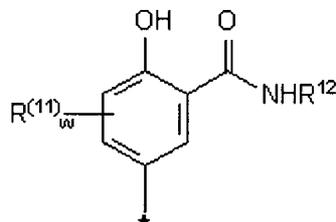
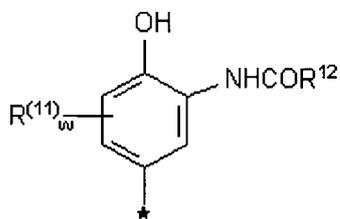
[0026] Zu den Kupplern, von denen der Pyrazolidinrest als Elektronenübertragungsmittel freigesetzt wird, gehören Kuppler, die in üblichen farbphotographischen Prozessen verwendet werden, die zu farbigen Produkten führen auf Basis von Reaktionen von Kupplern mit oxidierten Farentwicklerverbindungen. Die Kuppler können ferner farblose Produkte bei Reaktion mit oxidierten Farentwicklerverbindungen liefern. Die Kuppler können ferner Farbstoffe erzeugen, die instabil sind und die zu farblosen Produkten zerfallen. Ferner können die Kuppler Farbstoffe erzeugen, die bei der Entwicklung aus den photographischen Aufzeichnungsmaterialien ausgewaschen werden. Derartige Kuppler sind dem Fachmann allgemein bekannt.

[0027] Der Kuppler kann ballastfrei sein oder er kann Ballast aufweisen durch eine öllösliche oder eine Fett-Schwanzgruppe. Der Kuppler kann monomer sein oder er kann Teil eines dimeren, oligomeren oder polymeren Kupplers sein, in welchem Falle mehr als ein ETA-Rest oder ein $-(L)_n$ -ETA-Rest in der ETA freisetzenden Verbindung vorliegen kann.

[0028] Es sind viele Kupplerarten bekannt. Die hieraus gebildeten Farbstoffe haben im Allgemeinen ihre Hauptabsorption in den roten, grünen oder blauen Bereichen des sichtbaren Spektrums. Beispielsweise werden Kuppler, die blaugrüne Farbstoffe bei Umsetzung mit oxidierten Farentwicklerverbindungen erzeugen in solch repräsentativen Patentschriften und Publikationen beschrieben, wie: den US-A-2 772 162; 2 895 826; 3 002 836; 3 034 892; 2 474 293; 2 423 730; 2 367 531; 3 041 236 und 4 333 999; sowie in "Farbkuppler: Eine

Literaturübersicht", veröffentlicht in Agfa Mitteilungen, Band III, Seiten 156–175 (1961). In den unten dargestellten Kupplerstrukturen zeigt die ungesättigte Bindung die Kupplungsposition an, an die $-(L)_n$ -ETA gebunden sein kann.

[0029] Vorzugsweise sind die Kuppler Phenole und Naphthole, die blaugrüne Farbstoffe erzeugen bei Umsetzung mit oxidierter Farbentwicklerverbindung an der Kupplungsposition, d.h. dem Kohlenstoffatom in der 4-Position des Phenols oder Naphthols. Strukturen von solchen bevorzugten Blaugrün-Kupplern sind:



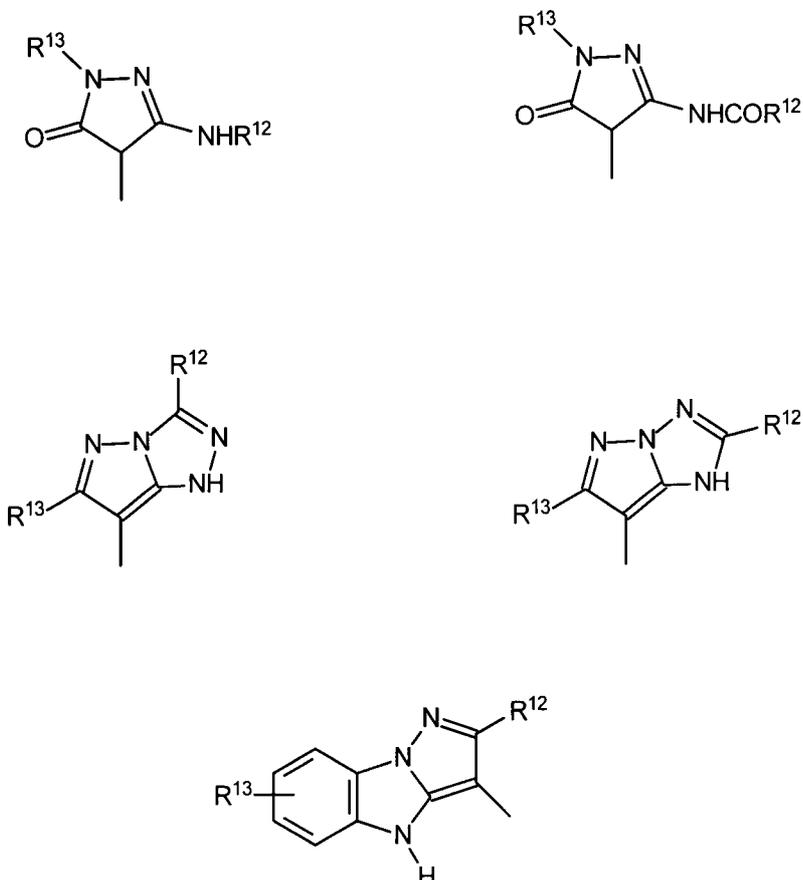
* kennzeichnet die Bindung an $-(L)_n$ -ETA

worin R^{12} und R^{13} Ballastgruppen darstellen, ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppe, worin R^{11} steht für ein Halogenatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und worin w steht für 1 oder 2. Im Allgemeinen sind R^{12} und R^{13} Gruppen, die weniger als 20 Kohlenstoffatome aufweisen.

[0030] Kuppler, die purpurrote Farbstoffe bei Umsetzung mit oxidierter Entwicklerverbindung erzeugen, werden beschrieben in solch repräsentativen Patentschriften und Publikationen, wie: den US-A-2 600 788; 2 369 489; 2 343 703; 2 311 082; 3 824 250; 3 615 502; 4 076 533; 3 152 896; 3 519 429; 3 062 653; 2 908 573; 4

540 654; und in "Farbkuppler: Eine Literaturübersicht" veröffentlicht in Agfa Mitteilungen, Band III, Seiten 126–156 (1961).

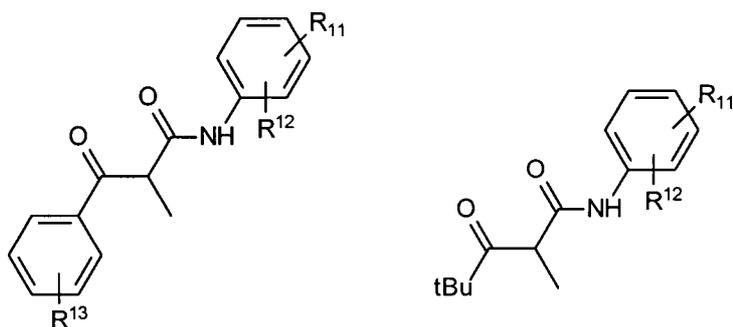
[0031] Vorzugsweise sind derartige Kuppler Pyrazolone und Pyrazolotriazole, die purpurrote Farbstoffe bei Umsetzung mit oxidierten Entwicklerverbindungen an der Kupplungsposition erzeugen, d.h. an dem Kohlenstoffatom in der 4-Position im Falle von Pyrazolonen und der 7-Position im Falle von Pyrazolotriazole. Strukturen von derartigen bevorzugten Purpurrot-Kupplerresten sind:



worin R^{12} und R^{13} die oben angegebene Definition haben. Im Falle von Pyrazolonstrukturen ist R^{13} in typischer Weise eine Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe, wie zum Beispiel eine 2,4,6-Trihalophenylgruppe. Im Falle der Pyrazolotriazolstrukturen steht R^{13} in typischer Weise für Alkyl oder Aryl.

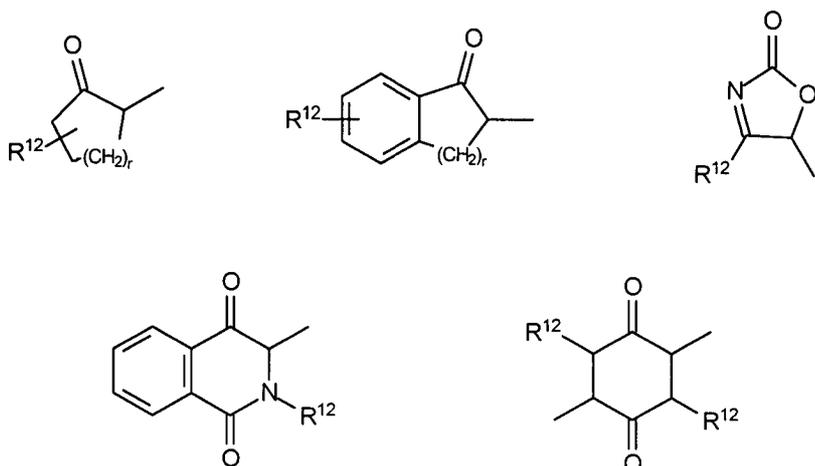
[0032] Kuppler, die bei Umsetzung mit oxidierte Farentwicklerverbindung gelbe Farbstoffe erzeugen, werden beschrieben in solch repräsentativen Patentschriften und Publikationen, wie den US-A-2 875 057; 2 407 210; 3 265 506; 2 298 443; 3 048 194 und 3 447 928; sowie in "Farbkuppler: Eine Literaturübersicht", veröffentlicht in Agfa Mitteilungen, Band III, Seiten 112–126 (1961).

[0033] Vorzugsweise sind derartige, einen gelben Farbstoff erzeugende Kuppler Acylacetamide, wie Benzoylacetanilide und Pivalylacetanilide. Diese Kuppler reagieren mit oxidierten Entwicklerverbindungen an der Kupplungsposition, d.h. dem aktiven Methylenkohlenstoffatom. Strukturen von solchen bevorzugten Gelb-Kupplern sind:



worin R^{12} und R^{13} die oben angegebene Definition haben und auch stehen können für Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Alkylsulfonyl, Arensulfonyl, Aryloxycarbonyl, Carbonamido, Carbamoyl, Sulfonamido oder Sulfamoyl. R^{11} steht für Wasserstoff oder ein oder mehrere Halogenatome, kurzkettiges Alkyl (d.h. Methyl, Ethyl), kurzkettiges Alkoxy (d.h. Methoxy, Ethoxy) oder eine Ballastgruppe (d.h. Alkoxy mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen).

[0034] Kuppler, die farblose Produkte bei Reaktion mit oxidiertem Farbwertwickler liefern, werden in solch repräsentativen Patentschriften beschrieben, wie in den: GB-861 138 und US-A-3 632 345; 3 928 041; 3 958 993 und 3 961 959. Vorzugsweise sind derartige Kuppler cyclische Carbonylgruppen enthaltende Verbindungen, die farblose Produkte bei Umsetzung mit oxidiertem Farbwertwickler erzeugen und bei denen die Gruppe L an das Kohlenstoffatom in der α -Position bezüglich der Carbonylgruppe gebunden ist. Strukturen von derartigen bevorzugten Kupplern sind:

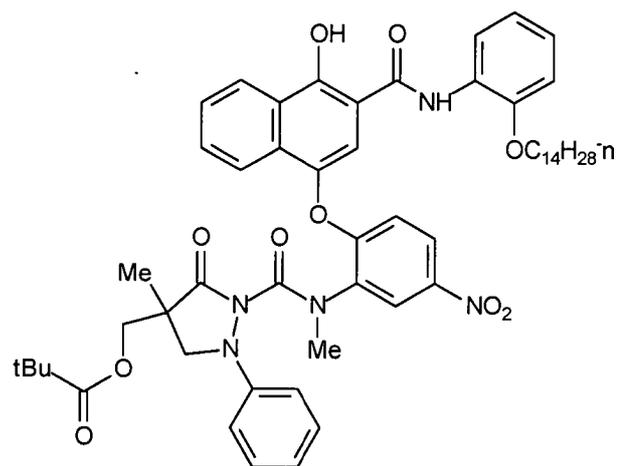


worin R^{12} die oben angegebene Definition hat und r für 1 oder 2 steht.

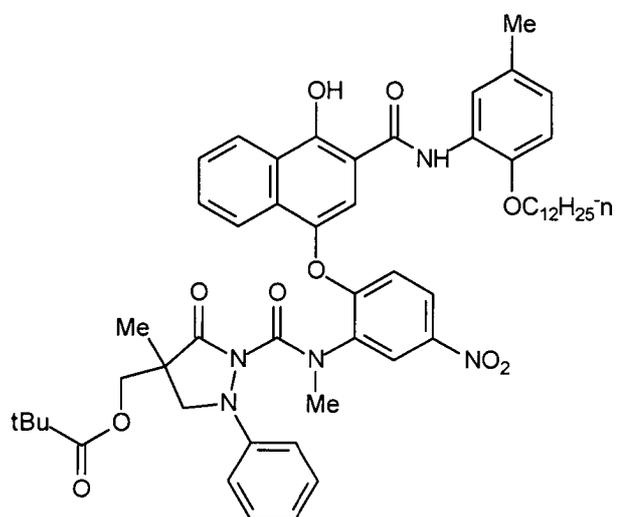
[0035] Es ist offensichtlich, dass in Abhängigkeit von dem speziellen Kupplerrest oder der speziellen Entwicklerverbindung oder dem Typ der Entwicklung das Reaktionsprodukt aus dem Kuppler und der oxidierten Farbwertwicklerverbindung sein kann: (1) farbig und nicht diffundierend, in welchem Falle es während der Entwicklung nicht aus der Position entfernt werden kann, in der es erzeugt wurde; (2) farbig und diffundierend, in welchem Falle es während der Entwicklung aus der Position entfernt werden kann, in der es erzeugt wurde, oder in welchem Falle es an eine andere Position wandern kann; oder (3) farblos und diffundierend oder nicht-diffundierend, in welchem Falle es zur Bilddichte nicht beiträgt.

[0036] Besonders bevorzugte Strukturen für $CAR-(L)_n$ -ETA sind Verbindungen E-1 bis E-12, E-15, und E-17. Die Verbindungen C-1, C-2 und C-3 sind Vergleichs-Verbindungen.

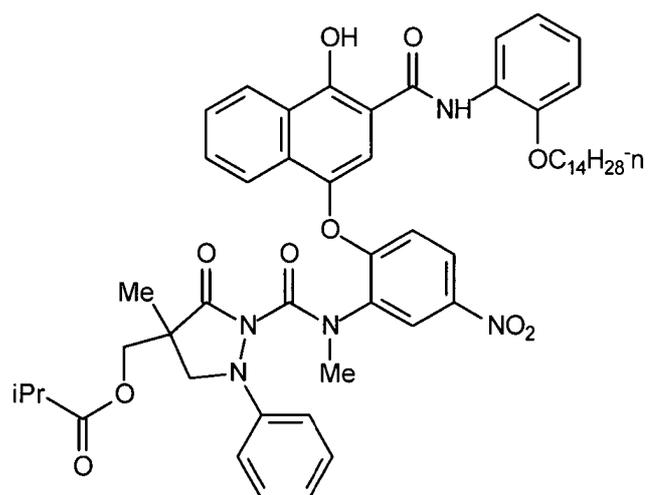
E-1



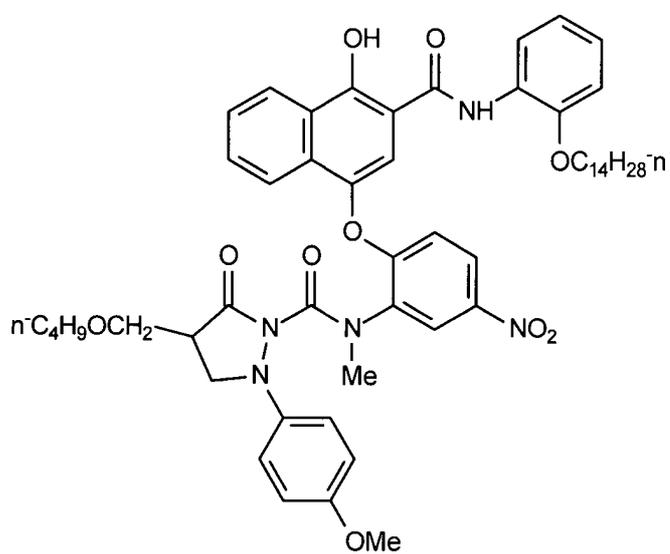
E-2



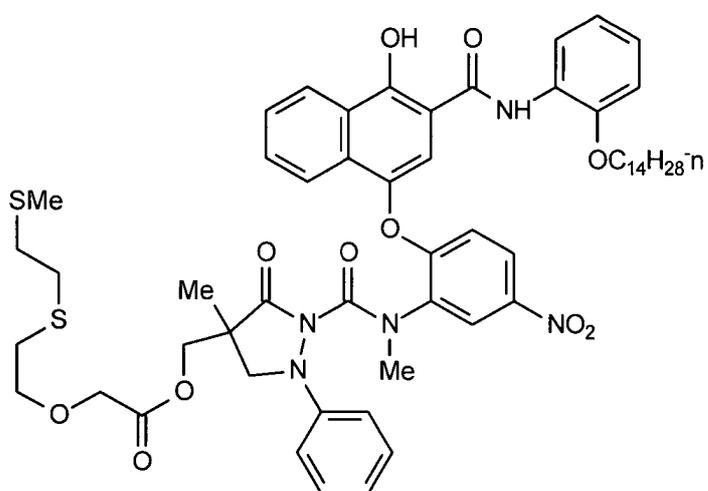
E-3



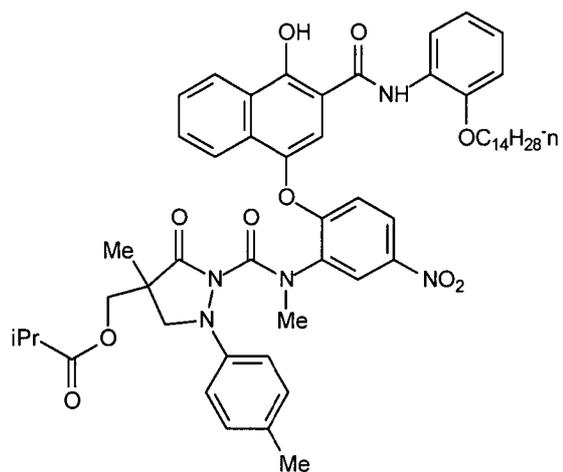
E-4



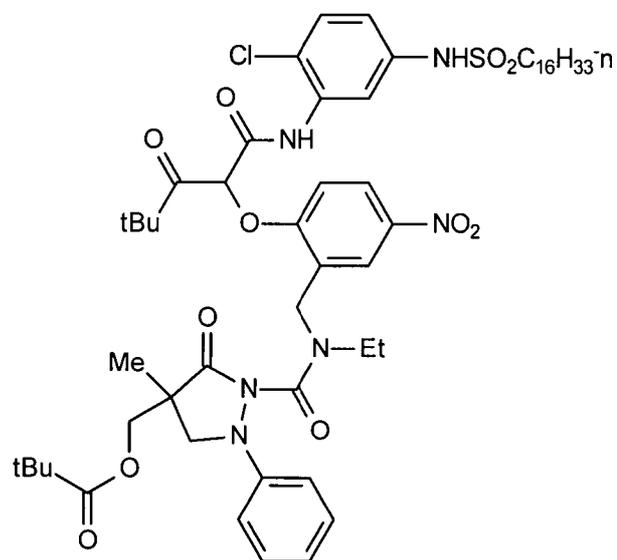
E-5



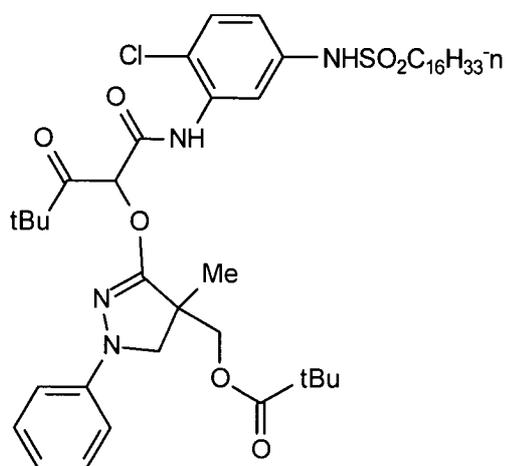
E-6



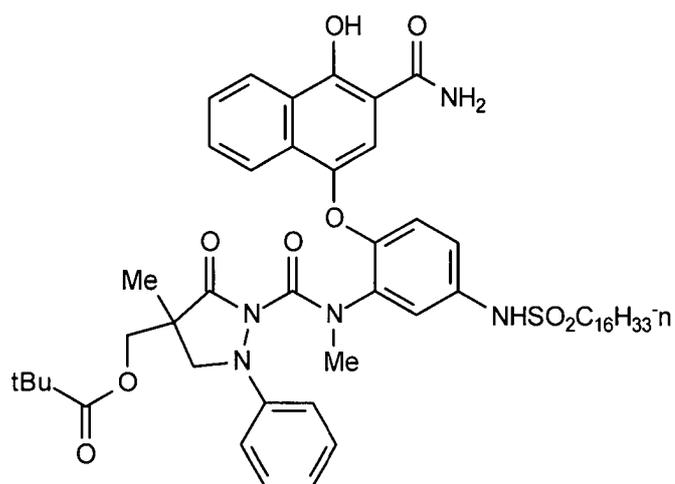
E-9



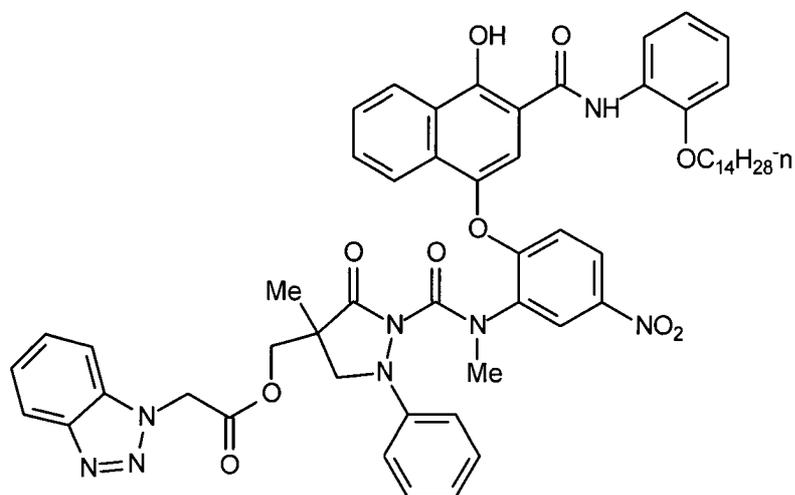
E-10



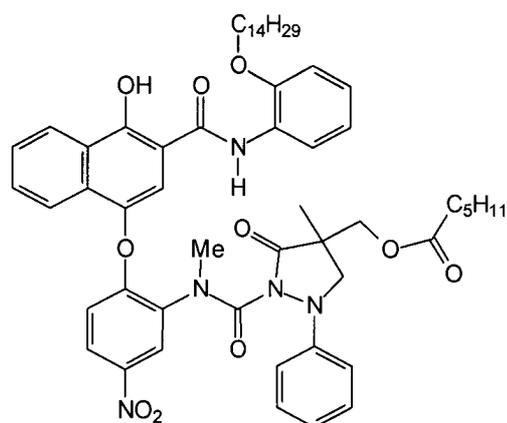
E-11



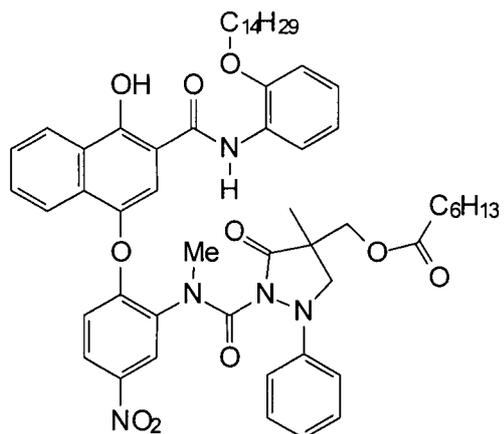
E-12



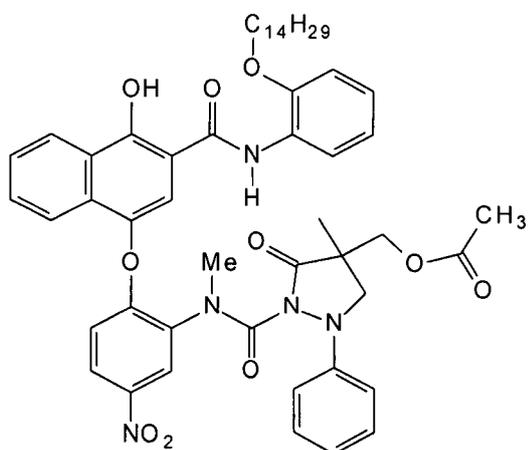
E-15



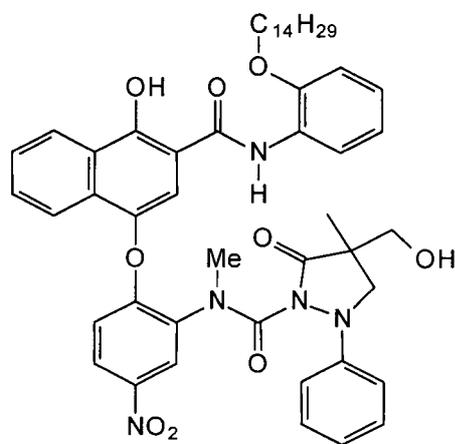
E-17



C-1



C-2



Acyl, wie Acetyl, (2,4-Di-*t*-amylphenoxy)acetyl, Phenoxy-carbonyl, *p*-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl, Methoxy-carbonyl, Butoxy-carbonyl, Tetradecyloxy-carbonyl, Ethoxy-carbonyl, Benzyloxy-carbonyl, 3-Pentadecyloxy-carbonyl und Dodecyloxy-carbonyl; Sulfonyl, wie Methoxysulfonyl, Octyloxysulfonyl, Tetradecyloxysulfonyl, 2-Ethylhexyloxysulfonyl, Phenoxy-sulfonyl, 2,4-Di-*t*-pentylphenoxy-sulfonyl, Methylsulfonyl, Octylsulfonyl, 2-Ethylhexyl-sulfonyl, Dodecylsulfonyl, Hexadecylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 4-Nonylphenylsulfonyl und *p*-Toluylsulfonyl; Sulfonyloxy, wie Dodecylsulfonyloxy und Hexadecylsulfonyloxy; Sulfinyl, wie Methylsulfinyl, Octylsulfinyl, 2-Ethylhexylsulfinyl, Dodecylsulfinyl, Hexadecylsulfinyl, Phenylsulfinyl, 4-Nonylphenylsulfinyl und *p*-Toluylsulfinyl; Thio, wie Ethylthio, Octylthio, Benzylthio, Tetradecylthio, 2-(2,4-Di-*t*-pentylphenoxy)ethylthio, Phenylthio, 2-Butoxy-5-*t*-octylphenylthio und *p*-Tolylthio; Acyloxy, wie Acetyloxy, Benzoyloxy, Octadecanoyloxy, *p*-Dodecylamidobenzoyloxy, *N*-Phenylcarbamoyloxy, *N*-Ethylcarbamoyloxy und Cyclohexylcarbonyloxy; Amin, wie Phenylanilino, 2-Chloroanilino, Diethylamin, Dodecylamin; Imino, wie 1(*N*-Phenylimido)ethyl, *N*-Succinimido oder 3-Benzylhydantoinyl; Phosphate, wie Dimethylphosphat und Ethylbutylphosphat; Phosphit, wie Diethyl und Dihexylphosphit; eine heterozyklische Gruppe, eine heterozyklische Oxygruppe oder eine heterozyklische Thiogruppe, von denen eine jede substituiert sein kann und die einen 3- bis 7-gliedrigen, heterozyklischen Ring enthält, aus Kohlenstoffatomen und mindestens einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, wie 2-Furyl, 2-Thienyl, 2-Benzimidazolyl oder 2-Benzothiazolyl; quaternäres Ammonium, wie Triethylammonium; und Silyloxy, wie Trimethylsilyloxy.

[0039] Falls erwünscht, können die Substituenten weiter substituiert sein ein oder mehrere Male mit den erwünschten Substituenten-Gruppen. Die speziellen Substituenten, die verwendet werden, können von dem Fachmann derart ausgewählt werden, dass sie die erwünschten photographischen Eigenschaften für einen speziellen Anwendungszweck herbeiführen und hierzu können beispielsweise gehören hydrophobe Gruppen, löslich machende Gruppe, blockierende Gruppen, freisetzende oder freisetzbare Gruppen usw. Im Allgemeinen gehören zu den obigen Gruppen und Substituenten hiervon Gruppen mit bis zu 48 Kohlenstoffatomen, in typischer Weise 1 bis 36 Kohlenstoffatomen und gewöhnlich weniger als 24 Kohlenstoffatome, jedoch sind auch größere Zahlen möglich in Abhängigkeit von den speziell ausgewählten Substituenten.

[0040] Die photographischen Elemente, die im Rahmen der Erfindung verwendet werden, enthalten mehr als eine einen Bildfarbstoff erzeugende Einheit. Im Allgemeinen enthalten die photographischen Elemente Bildfarbstoffe erzeugende Einheiten, die gegenüber einem jedem der drei primären Bereiche des Spektrums empfindlich sind. Jede Einheit kann eine einzelne Emulsionsschicht aufweisen oder mehrere Emulsionsschichten, die gegenüber einem vorgegebenen Bereich des Spektrums empfindlich sind. Vorzugsweise enthält jede Einheit mehrere Emulsionsschichten. Die Schichten des Elementes, wozu die Schichten der ein Bild erzeugenden Einheiten gehören, können in verschiedener Reihenfolge angeordnet sein, wie es aus dem Stande der Technik bekannt ist. Die ETARC, die im Rahmen der Erfindung verwendet wird, ist in der Farbbildeinheit enthalten, die dem Träger am nächsten liegt. Die ETARC, die im Rahmen der Erfindung verwendet wird, ist in der am wenigsten lichtempfindlichen Schicht der Farbeinheit, die dem Träger am nächsten liegt enthalten. Im Falle einer geeigneten Ausführungsform enthält das photographische Element dieser Erfindung einen Träger, auf dem aufgetragen sind in der Reihenfolge vom Träger eine ein blaugrünes Farbstoffbild erzeugende Einheit aus mindestens einer Rot-empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der mindestens ein einen blaugrünen Farbstoff erzeugender Kuppler zugeordnet ist, eine ein purpurrotes Farbstoffbild erzeugende Einheit aus mindestens einer Grün-empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der mindestens ein einen purpurroten Farbstoff erzeugender Kuppler zugeordnet ist und eine ein gelbes Farbstoffbild erzeugende Einheit aus mindestens einer Blau-empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der mindestens ein einen gelben Farbstoff erzeugender Kuppler zugeordnet ist. Die ETARC ist in der Rot-empfindlichen Schicht enthalten. Das Element kann zusätzliche Schichten enthalten, wie Filterschichten, Zwischenschichten, Deckschichten, die Haftung verbessernde Schichten und dergleichen.

[0041] Falls erwünscht, kann das photographische Element in Verbindung mit einer aufgebrachtten Magnetschicht verwendet werden, wie sie beschrieben wird in Research Disclosure, November 1992, Nr. 34390, veröffentlicht von der Firma Kenneth Mason Publications, Ltd., Dudley Annex, 12a North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ, ENGLAND. Ferner können die photographischen Elemente einen vergüteten Polyethylennaphthalat-Filmträger aufweisen, wie er beschrieben wird in Hatsumei Kyoukai Koukai Gihou Nr. 94-6023, veröffentlicht am 15. März 1994 (Japanisches Patentamt und Bibliothek des Kongresses von Japan) und die Elemente können in einem kleinformatigen System verwendet werden, so wie es beschrieben wird in Research Disclosure, Juni 1994, Nr. 36230, veröffentlicht von Kenneth Mason Publications, Ltd., Dudley Annex, 12a North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ, ENGLAND und wie im Falle des Advanced Photo System, insbesondere den Kodak ADVANTIX-Filmen oder Kameras.

[0042] In der folgenden Tabelle wird Bezug genommen auf (1) Research Disclosure, Dezember 1978, Nr.

17643; (2) Research Disclosure, Dezember 1989, Nr. 308119; (3) Research Disclosure, September 1994, Nr. 36544; und (4) Research Disclosure, September 1996, Nr. 38957, alle veröffentlicht von der Firma Kenneth Mason Publications, Ltd., Dudley Annex, 12a North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ, ENGLAND. Die Tabelle und die in der Tabelle zitierten Literaturstellen sind derart zu lesen, dass sie spezielle Komponenten beschreiben, die für die Verwendung in den Elementen der Erfindung geeignet sind. Die Tabelle und die dort genannten Literaturstellen beschreiben ferner geeignete Methoden der Herstellung, Exponierung, Entwicklung und Manipulation der Elemente sowie der in diesen enthaltenen Bilder. Photographische Elemente und Verfahren der Entwicklung, wie Elemente, die besonders geeignet sind für die Verwendung im Rahmen dieser Erfindung, werden beschrieben in Research Disclosure, Februar 1995, Nr. 37038 und in Research Disclosure, September 1997, Nr. 40145 veröffentlicht von Kenneth Mason Publications, Ltd., Dudley Annex, 12a North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ, ENGLAND.

Referenz	Abschnitt	Gegenstand
1 2 3 & 4	I, II I, II, IX, X, XI, XII, XIV, XV I, II, III, IX A & B	Kornzusammensetzung, Morphologie und Herstellung. Emulsionsherstellung, einschl. Härtungsmittel, Beschichtungshilfsmittel, Zusätze usw.
1 2 3 & 4	III, IV III, IV IV, V	Chemische Sensibilisierung und spektrale Sensibilisierung / Desensibilisierung
1 2 3 & 4	V V VI	UV-Farbstoffe, optische Aufheller, lumineszierende Farbstoffe
1 2 3 & 4	VI VI VII	Antischleiermittel und Stabilisatoren
1 2 3 & 4	VIII VIII, XIII, XVI VIII, IX C & D	Absorbierende und streuende Materialien; antistatische Schichten; Mattierungsmittel
1 2 3 & 4	VII VII X	Bild-Kuppler und Bild-modifizierende Kuppler; auswaschbare Kuppler; Farbstoff-Stabilisatoren und Farbton-Modifizierungsmittel
1 2 3 & 4	XVII XVII XV	Träger

3 & 4	XI	Spezielle Schichtenanordnungen
3 & 4	XII, XIII	Negativ arbeitende Emulsionen; direkt-positive Emulsionen
2 3 & 4	XVIII XVI	Exponierung
1 2 3 & 4	XIX, XX XIX, XX, XXII XVIII, XIX, XX	Chemische Entwicklung; Entwicklerverbindungen.
3 & 4	XIV	Scanning und digitale Entwicklungsverfahren

[0043] Die photographischen Elemente können in Exponierungsstrukturen eingeführt werden, die für eine wiederholte Verwendung bestimmt sind oder in Exponierungsstrukturen, die für eine beschränkte Verwendung bestimmt sind, die verschiedentlich bezeichnet werden als einmal zu verwendende Kameras, Linsen mit Film oder als photosensitive Material-Packungseinheiten. In dem photographischen Element sind Bildfarbstoff er-

zeugende Kuppler zugegen. Das Vorhandensein von Wasserstoff an der Kupplungsposition liefert einen 4-Äquivalent-Kuppler und das Vorhandensein einer anderen abkuppelnden Gruppe führt gewöhnlich zu einem 2-Äquivalent-Kuppler. Zu repräsentativen Klassen von derartigen abkuppelnden Gruppen gehören beispielsweise Chloro, Alkoxy, Aryloxy, Heteroxy, Sulfonyloxy, Acyloxy, Acyl, Heterocyclyl, Sulfonamido, Mercaptotetrazol, Benzothiazol, Mercaptopropionsäure, Phosphonyloxy, Arylthio und Arylazo. Diese abkuppelnden Gruppen werden im Stande der Technik beschrieben beispielsweise in den US-A-2 455 169; 3 227 551; 3 432 521; 3 476 563; 3 617 291; 3 880 661; 4 052 212 und 4 134 766; und in den GB-PS und veröffentlichten Anmeldungen 1 466 728; 1 531 927; 1 533 039; 2 006 755 A und 2 017 704 A.

[0044] Andere einen Bildfarbstoff erzeugende Kuppler können in das Element eingeführt werden, wie jene Bildkuppler, die bereits oben für CAR beschrieben wurden. Im Falle einer bevorzugten Ausführungsform ist ein Farbstoff erzeugender Kuppler in der gleichen Emulsionsschicht enthalten, wie die ETARC-Verbindung, die im Rahmen dieser Erfindung verwendet wird. Kuppler, die schwarze Farbstoffe bei Umsetzung mit oxidierten Farbbentwicklerverbindung erzeugen, werden beschrieben in solch repräsentativen Patentschriften, wie den 1 939 231; 2 181 944; 2 333 106 und 4 126 461; sowie in der DE-OLS 26 44 194 und in der DE-OLS 26 50 764. In typischer Weise sind derartige Kuppler Resorzinole oder m-Aminophenole, die schwarze oder neutrale Produkte bei Reaktion mit einer oxidierten Farbbentwicklerverbindung erzeugen.

[0045] Zusätzlich zu den im Vorstehenden beschriebenen Kupplern können sogenannte "universelle" oder "auswaschbare" Kuppler verwendet werden. Diese Kuppler tragen nicht zur Bildfarbstoff-Formation bei. Infolgedessen kann beispielsweise ein Naphthol verwendet werden mit einer unsubstituierten Carbamoylgruppe oder ein Naphthol substituiert durch einen niedrigmolekularen Substituenten an der 2- oder 3-Position. Kuppler dieses Typs werden beispielsweise beschrieben in den US-A-5 026 628; 5 151 343 und 5 234 800.

[0046] Es kann zweckmäßig sein, eine Kombination von Kupplern zu verwenden, von denen ein jeder Ballast aufweisen kann oder abkuppelnde Gruppen, wie jene, die beschrieben werden in den US-A-4 301 235; 4 853 319 und 4 351 897. Der Kuppler kann löslich machende Gruppen aufweisen, wie sie bekannt sind aus der US-A-4 482 629. Der Kuppler kann ferner in Verbindung mit "falsch"-farbigen Kupplern verwendet werden (zum Beispiel zur Einstellung des Grades der Zwischenschichtkorrektur) und im Falle von Farbnegativ-Anwendungen mit maskierenden Kupplern, wie jenen, die beschrieben werden in der EP 213 490; in der veröffentlichten, japanischen Anmeldung 58-172 647; in den US-A-2 983 608; 4 070 191 und 4 273 861; der DE 27 06 117 und der DE 26 43 965; der GB 1 530 272 und der japanischen Anmeldung 58-113 935. Die maskierenden Kuppler können verschoben oder blockiert sein, falls dies erwünscht ist.

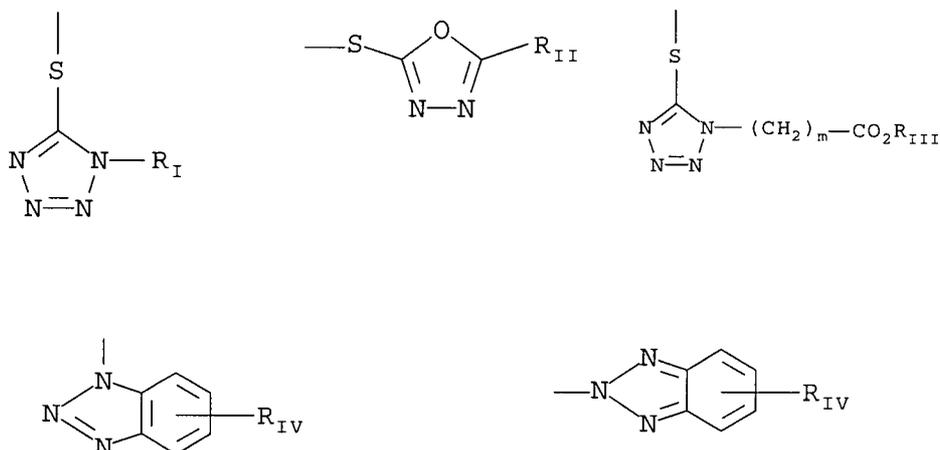
[0047] Die photographischen Elemente können Materialien enthalten, die die Entwicklungsstufen beschleunigen oder in anderer Weise modifizieren, zum Beispiel das Ausbleichen oder Fixieren unter Verbesserung der Qualität des Bildes. Bleichbeschleuniger freisetzende Kuppler, wie jene, die beschrieben werden in der EP 193 389; der EP 301 477; der US-A-4 163 669; der US-A-4 865 956 und der US-A-4 923 784 können geeignet sein. Ebenfalls empfohlen wird die Verwendung der Zusammensetzungen in Verbindung mit Keimbildungsmitteln, Entwicklungsbeschleunigern oder ihren Vorläufern (GB 2 097 140 und 2 131 188); anderen Elektronenübertragungsmitteln (US-A-4 859 578 und 4 912 025); Antischleiermitteln und Antifarb-Mischmitteln, wie Derivaten von Hydrochinonen, Aminophenolen, Amininen, der Gallussäure; Brenzkatechin; Ascorbinsäure; Hydraziden; Sulfonamidophenolen und keine Farbe erzeugenden Kupplern.

[0048] Die erfindungsgemäßen Materialien können ferner in Kombination mit Filterfarbstoffschichten verwendet werden, die kolloidales Silbersol enthalten oder gelbe, blaugrüne und/oder purpurrote Filterfarbstoffe entweder in Form von Öl-in-Wasser-Dispersionen, Latexdispersionen oder in Form von Festteilchendisersionen. Zusätzlich können sie mit "schmierenden" Kupplern (zum Beispiel jenen, die beschrieben werden in den US-A-4 366 237; 4 420 556 und 4 543 323 und in der EP 096 570) verwendet werden. Auch können die Zusammensetzungen blockiert sein oder in geschützter Form zur Beschichtung verwendet werden, wie es beispielsweise beschrieben wird in der japanischen Anmeldung 61/258 249 oder in der US-A-5 019 492.

[0049] Die erfindungsgemäßen Materialien können weiter in Kombination mit Bild-modifizierenden Verbindungen, wie "Entwicklungs-Inhibitor-freisetzenden" Verbindungen (DIR-Verbindungen) verwendet werden. Im Falle einer geeigneten Ausführungsform ist eine DIR-Verbindung in der Farbbild-Aufzeichnungseinheit enthalten, die dem Träger am nächsten liegt. Sie kann in jeder beliebigen Emulsionsschicht in der Farbbild-Aufzeichnungsschicht enthalten sein; jedoch ist sie vorzugsweise in der gleichen Schicht enthalten, wie die ETARC-Verbindung, die im Rahmen der Verbindung verwendet wird. DIR-Verbindungen, die in Verbindung mit den Zusammensetzungen der Erfindung geeignet sind, sind aus dem Stande der Technik bekannt und Beispiele hiervon werden beschrieben in den US-A-3 137 578; 3 148 022; 3 148 062; 3 227 554; 3 384 657; 3 379 529; 3

615 506; 3 617 291; 3 620 746; 3 701 783; 3 733 201; 4 049 455; 4 095 984; 4 126 459; 4 149 886; 4 150 228; 4 211 562; 4 248 962; 4 259 437; 4 362 878; 4 409 323; 4 477 563; 4 782 012; 4 962 018; 4 500 634; 4 579 816; 4 607 004; 4 618 571; 4 678 739; 4 746 600; 4 746 601; 4 791 049; 4 857 447; 4 865 959; 4 880 342; 4 886 736; 4 937 179; 4 946 767; 4 948 716; 4 952 485; 4 956 269; 4 959 299; 4 966 835; 4 985 336 sowie in den Patentanmeldungen GB 1 560 240; GB 2 007 662; GB 2 032 914; GB 2 099 167; DE 28 42 063; DE 29 37 127; DE 36 36 824; DE 36 44 416 wie auch in den folgenden europäischen Patentveröffentlichungen: 272 573; 335 319; 336 411; 346 899; 362 870; 365 252; 365 346; 373 382; 376 212; 377 463; 378 236; 384 670; 396 486; 401 612 und 401 613.

[0050] Derartige Verbindungen werden ferner beschrieben in "Developer-Inhibitor-Releasing (DIR) Couplers for Color Photography", C. R. Barr, J. R. Thirtle und P. W. Vittum in Photographic Science and Engineering, Band 13, Seite 174 (1969), worauf hier Bezug genommen wird. Ganz allgemein enthalten die einen Entwicklungsinhibitor freisetzenden (DIR) Kuppler einen Kupplerrest und einen abkuppelnden Inhibitorrest (IN). Die einen Inhibitor freisetzenden Kuppler können von dem zeitlich verzögerten Typ sein (DIAR-Kuppler), die ferner eine Zeitsteuergruppe aufweisen oder einen chemischen Schalter, der zu einer verzögerten Freisetzung des Inhibitors führt. Beispiele für typische Inhibitorreste sind: Oxazole, Thiazole, Diazole, Triazole, Oxadiazole, Thiadiazole, Oxathiazole, Thiatriazole, Benzotriazole, Tetrazole, Benzimidazole, Indazole, Isoindazole, Mercaptotetrazole, Selenotetrazole, Mercaptobenzothiazole, Selenobenzothiazole, Mercaptobenzoxazole, Selenobenzoxazole, Mercaptobenzimidazole, Selenobenzimidazole, Benzodiazole, Mercaptooxazole, Mercapthiadiazoles, Mercapthiazole, Mercaptotriazole, Mercaptooxadiazole, Mercaptodiazole, Mercaptooxathiazole, Tellurotetrazole oder Benzisodiazole. Im Falle einer bevorzugten Ausführungsform ist der Inhibitorrest oder ist die Inhibitorgruppe ausgewählt aus den folgenden Formeln:

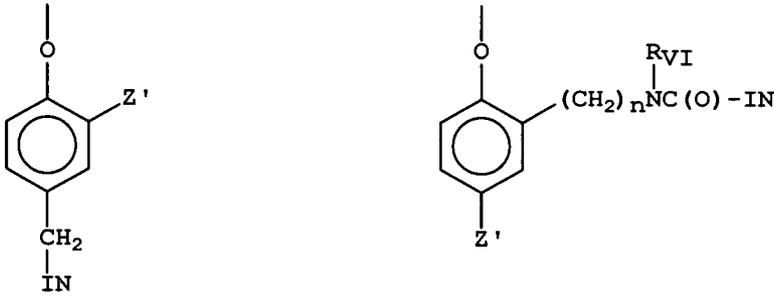


worin R_{II} ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus geradkettigen und verzweigt-kettigen Alkylgruppen mit 1 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen, Benzyl-, Phenyl- und Alkoxygruppen und solchen Gruppen, die keinen, einen oder mehr als einen derartigen Substituenten aufweisen; R_{III} ausgewählt ist aus R_I und $-SR_I$; R_{III} eine geradkettige oder verzweigt-kettige Alkylgruppe mit 1 bis etwa 5 Kohlenstoffatomen ist und m steht für 1 bis 3; und worin R_{IV} ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogenatomen und Alkoxy-, Phenyl- und Carbonamidgruppen, $-COOR_V$ und $NHCOOR_V$, worin R_V ausgewählt ist aus substituierten und unsubstituierten Alkyl- und Arylgruppen.

[0051] Obgleich es typisch ist, dass der Kupplerrest, der in dem einen Entwicklungsinhibitor freisetzenden Kuppler vorliegt, einen Bildfarbstoff erzeugt, der der Schicht entspricht, in der der Kuppler untergebracht ist, kann er auch eine unterschiedliche Farbe erzeugen, wie eine solche die einer anderen Filmschicht zugeordnet ist. Es kann ferner zweckmäßig sein, dass der Kupplerrest, der in dem einen Entwicklungsinhibitor freisetzenden Kuppler vorliegt, farblose Produkte erzeugt und/oder Produkte, die aus dem photographischen Material während der Entwicklung ausgewaschen werden (sogenannte "universelle" Kuppler).

[0052] Wie erwähnt, kann der einen Entwicklungsinhibitor freisetzende Kuppler eine Zeitsteuergruppe aufweisen, die eine zeitlich verzögerte Freisetzung der Inhibitorgruppe bewirkt, wie Gruppen, die eine Spaltungsreaktion eines Hemiacetals benutzen (US-A-4 146 396, japanische Anmeldungen 60-249148; 60-249149); Gruppen, die eine intramolekulare, nukleophile Substitutionsreaktion (US-A-4 248 962) benutzen; Gruppen, die eine Elektronenübertragungsreaktion längs einem konjugierten System verwenden (US-A-4 409 323 und 4 421 845; japanische Anmeldungen 57-188035; 58-98728; 58-209736 und 58-209738); Gruppen, die eine Esterhydrolyse ausnutzen (deutsche Patentanmeldung (OLS) Nr. 26 26 315); Gruppen, die die Spaltung von Iminoketalen ausnutzen (US-A-4 546 073); Gruppen, die als ein Kuppler oder als Reduktionsmittel wirken nach der

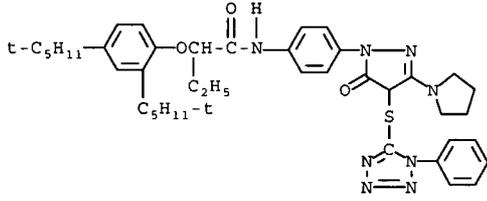
Kupplerreaktion (US-A-4 438 193 und 4 618 571) und Gruppen, die die oben beschriebenen Merkmale kombinieren. Es ist typisch, dass die Zeitsteuergruppe oder der Zeitsteuerrest eine Gruppe bzw. ein Rest einer der Formeln ist:



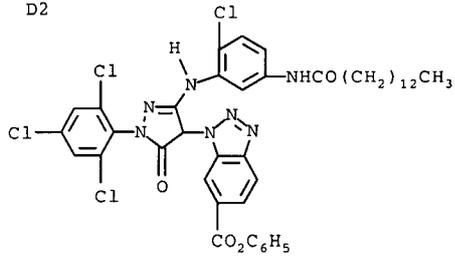
worin IN der Inhibitorrest ist, Z' ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Nitro-, Cyano-, Alkylsulfonyl-, Sulfamoyl(-SO₂NR₂-); und Sulfonamido(-NRSO₂R)-Gruppen; n gleich 0 oder 1 ist; und worin R_{vI} ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus substituierten und unsubstituierten Alkyl- und Phenylgruppen. Das Sauerstoffatom einer jeden Zeitsteuergruppe ist in der abkuppelnden Position des entsprechenden Kupplerrestes von DIAR gebunden.

[0053] Zu geeigneten, Entwicklungsinhibitoren freisetzenden Kupplern für die Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, die folgenden Verbindungen:

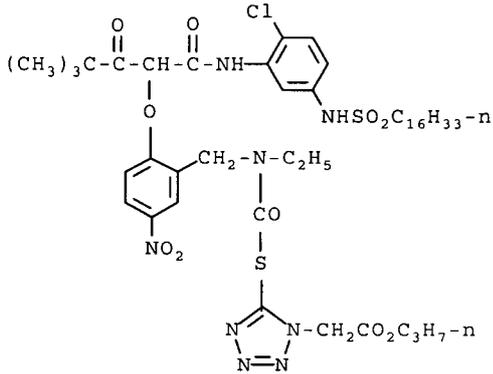
D1



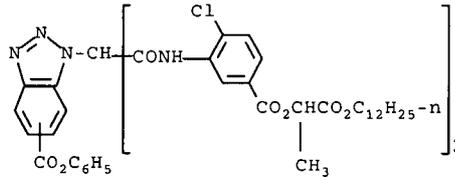
D2



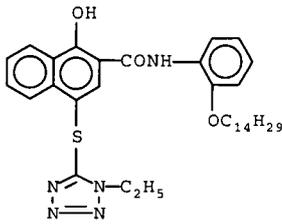
D3



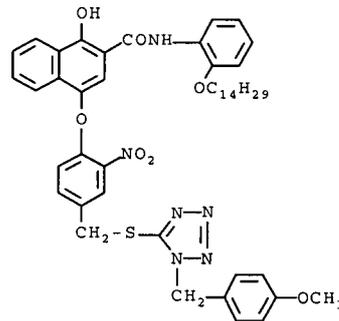
D4



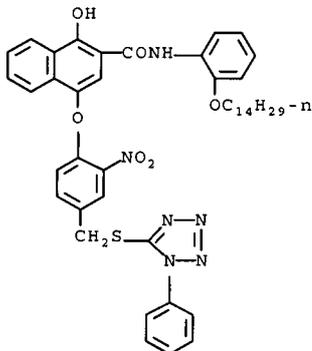
D5



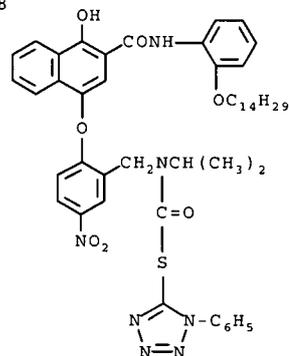
D6

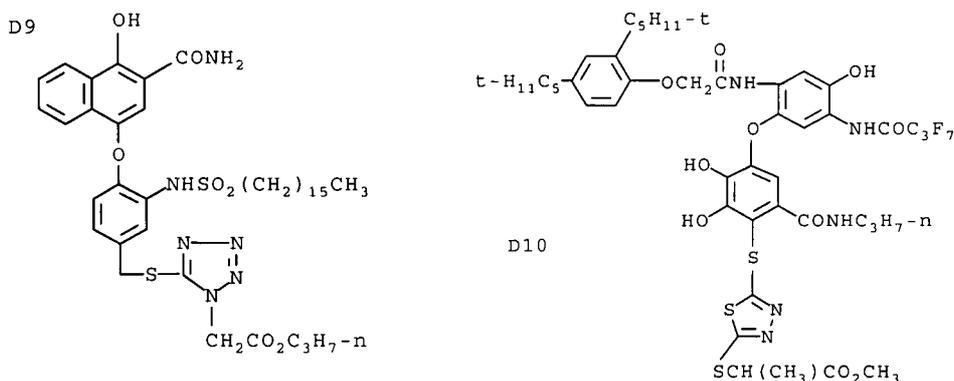


D7



D8





[0054] Die Silberhalogenidemulsionen, die im Rahmen dieser Erfindung verwendet werden, sind Bromiodidemulsionen. Im Allgemeinen ist der Iodidgehalt von solchen Silberbromiodidemulsionen geringer als etwa 40 Mol-% (bezogen auf Gesamtsilber), vorzugsweise liegt er bei etwa 0,05 bis etwa 10 Mol-% und weiter bevorzugt bei etwa 0,5 bis etwa 6 Mol-%. Die Emulsionen können von jeder beliebigen Kristallmorphologie sein (wie kubisch, octaedrisch, cubooctaedrisch oder tafelförmig, wie es aus dem Stande der Technik bekannt ist), oder sie können eine irreguläre Morphologie aufweisen (wie eine multiple Zwillingsmorphologie oder sie können abgerundet sein). Besonders geeignet im Rahmen dieser Erfindung sind Silberhalogenid-Tafelkornemulsionen. Tafelförmige Körner sind solche mit zwei parallelen Hauptkristallflächen sowie mit einem Aspekt-Verhältnis von mindesten 2. Das Merkmal „Aspekt-Verhältnis“ ist das Verhältnis des äquivalenten Kreisdurchmessers (ECD) einer Kornhauptfläche dividiert durch ihre Dicke (t). Tafelkornemulsionen sind solche, in denen die tafelförmigen Körner mindestens 50% (vorzugsweise mindestens 70% und in optimaler Weise mindestens 90%) der gesamten projizierten Kornfläche ausmachen. Bevorzugte Tafelkornemulsionen sind solche, in denen die mittlere Dicke der tafelförmigen Körner geringer ist als 0,3 μm (vorzugsweise liegen dünne Körner vor, d.h. sie sind weniger als 0,2 μm dick und in am meisten bevorzugter Weise sind sie ultradünn, d.h. kleiner als 0,07 μm). Die Hauptflächen der tafelförmigen Körner können in entweder {111} oder {100} Kristallebenen liegen. Der mittlere ECD-Wert der Tafelkornemulsionen übersteigt selten 10 μm und liegt in typischerer Weise bei weniger als 5 μm .

[0055] In ihrer am meisten verwendeten Form sind Tafelkornemulsionen {111} Tafelkornemulsionen mit hohem Bromidgehalt. Derartige Emulsionen werden beschrieben von Kofron u.A. in der US-A-4 439 520; Wilgus u.A. in der US-A-4 434 226; Solberg u.A. in der US-A-4 433 048; Maskasky in den US-A-4 435 501; 4 463 087 und 4 173 320; Daubendiek u.A. in den US-A-4 414 310 und 4 914 014; Sowinski u.A. in der US-A-4 656 122; Piggin u.A. in den US-A-5 061 616 und 5 061 609; Tsaur u.A. in den US-A-5 147 771; '772; '773; 5 171 659 und 5 252 453; Black u.A. in den US-A-5 219 720 und 5 334 495; Delton in den US-A-5 310 644; 5 372 927 und 5 460 934; Wen in der US-A-5 470 698; Fenton u.A. in der US-A-5 476 760; Eshelman u.A. in den US-A-5 612 175 und 5 614 359; sowie Irving u.A. in der US-A-5 667 954.

[0056] Ultradünne {111} Tafelkornemulsionen mit hohem Bromidgehalt werden beschrieben von Daubendiek u.A. in den US-A-4,672,027; 4,693,964; 5,494,789; 5,503,971 und 5,576,168; von Antoniades u.A. in der US-A-5,250,403; Olm u.A. in der US-A-5,503,970; Deaton u.A. in der US-A-5,582,965 sowie Maskasky in der US-A-5,667,955. {100} Tafelkornemulsionen mit hohem Bromidgehalt werden beschrieben von Mignot in den US-A-4,386,156 und 5,386,156.

[0057] Derartige Silberbromiodid-Farbelemente haben im Allgemeinen eine Kameraempfindlichkeit, definiert als eine ISO-Empfindlichkeit von mindestens 25, vorzugsweise eine ISO-Empfindlichkeit von mindestens 50 und weiter bevorzugt eine ISO-Empfindlichkeit von mindestens 100. Die Empfindlichkeit von photographischen Farbnegativmaterialien steht in umgekehrter Beziehung zu der Exponierung, die erforderlich ist, um eine spezifizierte Dichte über dem Schleier nach der Entwicklung zu erzielen. Die photographische Empfindlichkeit von Farbnegativfilmen mit einem Gamma-Wert von etwa 0,65 wurde speziell definiert durch das American National Standards Institute (ANSI) als ANSI Standard Nummer PH 2.27 – 1979 (ASA Empfindlichkeit) und bezieht sich auf die Exponierungsgrade, die erforderlich sind, um eine Dichte von 0,15 über dem Schleier in der gegenüber grünem Licht empfindlichen und am wenigsten empfindlichen Aufzeichnungseinheit eines mehrfarbigen Negativfilmes zu erzielen. Diese Definition stimmt überein mit der Film-Empfindlichkeitsbewertung der International Standards Organization (ISO).

[0058] Die photographischen Elemente werden vorzugsweise mit aktinischer Strahlung exponiert, in typischer Weise Strahlung des sichtbaren Bereiches des Spektrums, um ein latentes Bild zu erzeugen, worauf dieses unter Erzeugung eines sichtbaren Farbstoffbildes entwickelt wird.

[0059] Der Entwicklung schließen sich in typischer Weise die üblichen Stufen des Ausbleichens, Fixierens oder Bleich-Fixierens an, um Silber oder Silberhalogenid zu entfernen, das Waschen und Trocknen.

[0060] Im Rahmen des Verfahrens der Erfindung wird das photographische Element mit dem Far Rentwickler weniger als 120 Sekunden lang in Kontakt gebracht, wobei eine Zeitdauer von etwa 20 bis etwa 120 Sekunden bevorzugt wird. Weiter bevorzugt wird das photographische Element mit dem Far Rentwickler 100 Sekunden lang oder weniger in Kontakt gebracht und in am meisten bevorzugter Weise 60 Sekunden lang oder weniger. Die Gesamt-Entwicklungsdauer (von der Entwicklung bis zur abschließenden Spülung oder Wäsche) kann bei etwa 40 Sekunden bis etwa 40 Minuten liegen. Kürzere Gesamt-Entwicklungszeiten, d.h. von weniger als etwa 3 Minuten sind erwünscht für die Entwicklung von photographischen Farbnegativfilmen gemäß dieser Erfindung. Im Falle einer raschen Far Rentwicklung liegt die Entwicklungstemperatur im Allgemeinen bei etwa 40 bis etwa 65°C, vorzugsweise bei etwa 45 bis etwa 65°C und weiter bevorzugt bei 50 bis etwa 60°C. In am meisten bevorzugter Weise liegt die Entwicklungstemperatur bei etwa 55 bis etwa 60°C.

[0061] Die Länge der Zeit und die Temperaturen, die für jede Entwicklungsstufe der vorliegenden Erfindung angewandt werden in einem anderen Falle als der Far Rentwicklung, können beliebigen erwünschten Bedingungen entsprechen, gleichgültig, ob sie üblich sind oder nicht.

[0062] Die Far Rentwicklerzusammensetzungen, die im Rahmen dieser Erfindung verwendet werden, enthalten ein oder mehrere Far Rentwicklerverbindungen, die aus dem Stande der Technik allgemein bekannt sind und die in oxidiert Form mit Farbstoffe erzeugenden Farbkupplern in den entwickelten Materialien reagieren. Zu derartigen Far Rentwicklerverbindungen gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, Aminophenole, p-Phenylendiamine (insbesondere N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine) und andere, die aus dem Stande der Technik allgemein bekannt sind, zum Beispiel aus der EP 0 434 097 A1 (veröffentlicht am 26. Juni 1991) und der EP 0 530 921 A1 (veröffentlicht am 10. März 1993). Für die Far Rentwicklerverbindungen kann es zweckmäßig sein, dass sie ein oder mehrere Wasser-löslich machende Gruppen aufweisen, wie es aus dem Stande der Technik bekannte ist. Weitere Details bezüglich derartigen Materialien finden sich in Research Disclosure, Veröffentlichung 38957, Seiten 592-639 (September 1996).

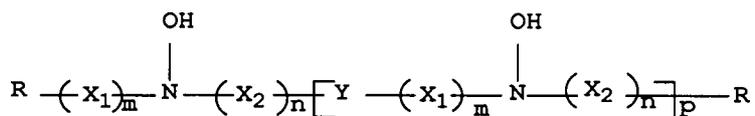
[0063] Zu bevorzugten Far Rentwicklerverbindungen gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, N,N-Diethyl-p-phenylendiaminsulfat (KODAK Color Developing Agent CD-2), 4-amino-3-methyl-N-(2-methansulfonamidoethyl)anilinsulfat, 4-(N-Ethyl-N-2'-hydroxyethylamino)-2-methylanilinsulfat (KODAK Color Developing Agent CD-4), p-Hydroxyethylethylaminoanilinsulfat, 4-(N-Ethyl-N-2-methansulfonylaminoethyl)-2-methylphenylendiaminesquisulfat (KODAK Color Developing Agent CD-3), 4-(N-Ethyl-N-2-methansulfonylaminoethyl)-2-methylphenylendiaminesquisulfat und andere, die sich für den Fachmann leicht ergeben. Besonders geeignet für die Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist 4-(N-Ethyl-N-2'-hydroxyethylamino)-2-methylanilinsulfat (KODAK Color Developing Agent CD-4).

[0064] Um die Far Rentwicklerverbindungen vor einer Oxidation zu schützen, werden den Far Rentwickler-Zusammensetzungen im Allgemeinen ein oder mehrere Antioxidationsmittel zugesetzt. In den Entwicklerzusammensetzungen, die im Rahmen der Erfindung verwendet werden, werden sowohl eine Sulfitverbindung (wie Natriumsulfat, Kaliumsulfid, Natriumbisulfid und Kaliummetabisulfid) wie auch ein zusätzliches Antioxidationsmittel verwendet. Es können entweder anorganische oder organische Antioxidationsmittel als zusätzliches Antioxidationsmittel verwendet werden. Es sind viele Klassen von geeigneten Antioxidationsmitteln bekannt, wozu gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, Hydroxylamin (und Derivate hiervon), Hydrazine, Hydrazide, Aminosäuren, Ascorbinsäure (und Derivate hiervon), Hydroxaminsäuren, Aminoketone, Mono- und Polysaccharide, Mono- und Polyamine, quaternäre Ammoniumsalze, Nitroxylradikale, Alkohole und Oxime. Ebenfalls als Antioxidationsmittel geeignet sind 1,4-Cyclohexadione, wie sie beschrieben werden in der US-A-6 077 653. Auch können, falls erwünscht, Mischungen von Verbindungen von der gleichen oder unterschiedlichen Klassen der Antioxidationsmittel verwendet werden.

[0065] Das am meisten bevorzugten Antioxidationsmittel für die Verwendung im Rahmen dieser Erfindung ist Hydroxylaminsulfat. Andere geeignete Antioxidationsmittel sind Hydroxylaminderivate, wie beschrieben zum Beispiel in der US-A-4 892 804 (Vincent u.A.), 4 876 174 (Ishikawa u.A.), 5 354 646 (Kobayashi u.A.), 5 660 974 (Marrese u.A.) und 5 646 327 (Burns u.A.). Viele dieser Antioxidationsmittel sind Mono- und Dialkylhydroxylamine mit einem oder mehreren Substituenten an einer oder an beiden Alkylgruppen. Zu besonders geeigneten Alkylsubstituenten gehören Sulfo-, Carboxy-, Amino-, Sulfonamido-, Carbonamido-, Hydroxy- und andere löslich machende Substituenten.

[0066] Die angegebenen Hydroxylaminderivate können Mono- oder Dialkylhydroxylamine sein mit einem

oder mehreren Hydroxysubstituenten an dem einen oder an mehreren Alkylgruppen. Repräsentative Verbindungen dieses Typs werden beispielsweise beschrieben in der US-A-5 709 982 (Marrese u.A.) als solche mit der folgenden Struktur I:



worin R ein Wasserstoffatom ist, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im aromatischen Kern.

[0067] X_1 steht für $-CR_2(OH)CHR_1-$ und X_2 steht für $-CHR_1CR_2(OH)-$, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, Hydroxy, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Hydroxyalkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder R_1 und R_2 stehen gemeinsam für die Kohlenstoffatome, die erforderlich sind zur Vervollständigung einer substituierten oder unsubstituierten 5- bis 8-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten, carbozyklischen Ringstruktur.

[0068] Y ist eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen und mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen oder Y ist eine substituierte oder unsubstituierte, divalente, aliphatische Gruppe mit einer geraden Gesamtzahl von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen in der Kette, wobei gilt, dass die aliphatische Gruppe mindestens 4 Atome in der Kette aufweist. Ferner stehen in der Struktur I m, n und p unabhängig voneinander für 0 oder 1. Vorzugsweise stehen m und n jeweils für 1 und p steht für 0.

[0069] Zu speziellen di-substituierten Hydroxylamin-Antioxidantien gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, N,N-Bis(2,3-dihydroxypropyl)hydroxylamin, N,N-Bis(2-methyl-2,3-dihydroxypropyl)hydroxylamin und N,N-Bis(1-hydroxymethyl-2-hydroxy-3-phenyl-propyl)hydroxylamin. Die zuerst genannte Verbindung wird bevorzugt verwendet.

[0070] Auch geeignet sind die Antioxidantien, die in der US-A-5 827 635 durch die Formel dargestellt werden:



worin L und L' unabhängig voneinander stehen für substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen (wie Methylen, Ethylen, n-Propylen, Isopropylen, n-Butylen, 1,1-Dimethylethylen, n-Hexylen, n-Octylen und sek.-Butylen) oder substituierte oder unsubstituierte Alkylphenylengruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in dem Alkylenteil (wie Benzyl, Dimethylenphenyl und Isopropylphenyl).

[0071] Die Alkyl- und Alkylphenylengruppen können ferner substituiert sein mit bis zu 4 Substituenten, die den Stabilisierungseffekt des Moleküls nicht stören oder die Löslichkeit der Verbindung in der Farblösung. Derartige Substituenten müssen mit den Farblösungskomponenten verträglich sein und sie dürfen das photographische Entwicklungssystem nicht negativ beeinflussen. Zu derartigen Substituenten gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Fluoroalkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Hydroxy, Halo, Phenoxy, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Acylgruppen, Cyano oder Amino.

[0072] In der angegebenen Formel stehen R'' und R' unabhängig voneinander für Wasserstoff, Carboxy, Sulfo, Phosphono oder andere Säuregruppen, vorausgesetzt, dass mindestens einer der Reste R'' und R' kein Wasserstoffatom ist. Salze der Säuregruppen werden im Rahmen dieser Erfindung als Äquivalente angesehen. Somit können freie Säureformen der Hydroxylamine verwendet werden wie auch die organischen oder anorganischen Salze der Säuren, wie die Alkalimetall-, Pyridinium-, Tetraethylammonium-, Tetramethylammonium- und Ammoniumsalze. Die Natrium- und Kaliumsalze sind die bevorzugten Salze. Zusätzlich können leicht hydrolysierbare Esteräquivalente verwendet werden, wie die Methyl- und Ethylester der Säuren. Stehen L oder L' für Alkylphenylen, so befindet sich die Carboxy-, Sulfo- oder Phosphonogruppe vorzugsweise in der para-Position des Phenylrestes, doch können sie sich auch in anderen Positionen befinden, sofern dies erwünscht ist. Mehr als eine Carboxy-, Sulfo- oder Phosphonogruppe kann an den Phenylrest gebunden sein.

[0073] Vorzugsweise steht ein oder stehen beide der Reste R'' und R' für Wasserstoff, Carboxy oder Sulfo, wobei Wasserstoff und Sulfo (oder Salze oder leicht hydrolysierbare Ester hiervon) weiter bevorzugt verwendet werden. In am meisten bevorzugter Weise steht R für Wasserstoff und R' steht für Sulfo (oder ein Salz hiervon).

[0074] Vorzugsweise stehen L und L' unabhängig voneinander für substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppen mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen (wie n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, 1-Methylpentyl und 2-Ethylbutyl) oder für substituiertes oder unsubstituiertes Alkylphenylen mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen in dem Alkylenteil (wie Benzyl und Dimethylenphenyl).

[0075] Weiter bevorzugt steht mindestens einer der Reste und gegebenenfalls stehen beide der Reste von L und L' für eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, die verzweigt ist an dem Kohlenstoffatom, das direkt (d.h. kovalent gebunden ist) an das Stickstoffatom des Hydroxylaminmoleküls. Zu derartigen verzweigten, divalenten Gruppen gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, Isopropylen, sek-Butylen, t-Butylen, sek-Pentylen, t-Pentylen, sek-Hexylen und t-Hexylen. Isopropylen ist die am meisten bevorzugte Gruppe.

[0076] Im Falle einer Ausführungsform sind L und L' gleich. In anderen und bevorzugten Ausführungsformen können sie verschieden sein. Im letzteren Falle steht L weiter bevorzugt für eine verzweigte Alkylengruppe, wie oben beschrieben, und L' ist eine lineare Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (wie Methylen, Ethylen, n-Propylen, n-Butylen, n-Pentylen und n-Hexylen).

[0077] Zu repräsentativen Hydroxylaminderivaten, die für die Praxis dieser Erfindung geeignet sind, gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, N-Isopropyl-N-(2-ethansulfonsäure)hydroxylamin, N,N-Bis(propionsäure)hydroxylamin, N,N-Bis(2-ethansulfonsäure)hydroxylamin, N-Isopropyl-N-(n-propylsulfonsäure)hydroxylamin, N-2-Ethanphosphonsäure-N-(propionsäure)hydroxylamin, N,N-Bis(2-ethanphosphonsäure)hydroxylamin, N-sek-Butyl-N-(2-ethansulfonsäure)hydroxylamin, N,N-Bis(sek.-Butylcarboxylsäure)hydroxylamin, N-Methyl-N-(p-carboxylbenzyl)hydroxylamin, N-Isopropyl-N-(p-carboxylbenzyl)hydroxylamin, N,N-Bis(p-carboxylbenzyl)hydroxylamin, N-Methyl-N-(p-carboxyl-m-methylbenzyl)hydroxylamin, N-Isopropyl-N-(p-sulfobenzyl)hydroxylamin, N-Ethyl-N-(p-phosphonobenzyl)hydroxylamin, N-Isopropyl-N-(2-carboxymethylen-3-propionsäure)hydroxylamin und Alkalimetallsalze hiervon.

[0078] Viele der angegebenen Antioxidantien (organische oder anorganische) sind entweder im Handel erhältlich oder können aus Ausgangsmaterialien und nach Verfahren hergestellt werden, die in den oben angegebenen Literaturstellen beschrieben werden, die Hydroxylamine beschreiben.

[0079] Im Allgemeinen liegen in den Farbentwicklerzusammensetzungen, die im Rahmen dieser Erfindung verwendet werden, Puffermittel vor, um den gewünschten, alkalischen pH-Wert bei etwa 9 bis etwa 12 zu halten und weiter bevorzugt bei etwa 9 bis etwa 11. Diese Puffermittel müssen in dem organischen Lösungsmittel, das hier beschrieben wird, löslich sein und haben einen pKa-Wert von etwa 9 bis 13. Zu derartigen Puffermitteln gehören, ohne dass eine Beschränkung erfolgt, Carbonate, Borate, Tetraborate, Glyzinsalze, Triethanolamin, Diethanolamin, Phosphate und Hydroxybenzoate. Alkalimetallcarbonate (wie Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat und Kaliumcarbonat) sind bevorzugte Puffermittel. Falls erwünscht, können Mischungen von Puffermitteln verwendet werden.

[0080] Zusätzlich zu Puffermitteln kann der pH-Wert auch erhöht oder vermindert werden auf einen erwünschten Wert unter Verwendung von einer oder mehreren Säuren oder Basen. Es kann besonders wünschenswert sein, den pH-Wert durch Zugabe einer Base zu erhöhen, wie einem Hydroxid (zum Beispiel Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid).

[0081] Eine gegebenenfalls, jedoch vorzugsweise verwendete Komponente der Farbentwicklerzusammensetzungen, die im Rahmen dieser Erfindung verwendet werden, ist ein photographisch inaktives, mit Wasser mischbares oder in Wasser lösliches, geradkettiges, organisches Lösungsmittel, das Farbentwicklerverbindungen in Form ihrer freien Basen zu lösen vermag. Derartige organische Lösungsmittel können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden, und vorzugsweise hat jedes ein Molekulargewicht von mindestens 50 und vorzugsweise mindestens 100 und im Allgemeinen von 200 oder weniger, vorzugsweise 150 oder weniger. Derartige bevorzugte Lösungsmittel haben im Allgemeinen 2 bis 10 Kohlenstoffatome (vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome und weiter bevorzugt 4 bis 6 Kohlenstoffatome) und sie können zusätzlich mindestens 2 Stickstoff- oder Sauerstoffatome enthalten oder mindestens eines von jedem Heteroatom. Die organischen Lösungsmittel sind substituiert mit mindestens einer funktionellen Hydroxygruppe und vorzugsweise mindestens zwei derartigen Gruppen. Sie sind geradkettige Moleküle und keine zyklischen Moleküle.

[0082] Mit dem Merkmal "photographisch inaktiv" ist gemeint, dass die organischen Lösungsmittel keinen wesentlichen positiven oder negativen Effekt auf die Farbentwicklungsfunktion des Konzentrates haben.

[0083] Zu organischen Lösungsmitteln gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, Polyole, wozu gehören Glykole (wie Ethylenglykol, Diethylenglykol und Triethylenglykol), Polyhydroxyamine (einschließlich Polyalkoholamine) und Alkohole (wie Ethanol und Benzylalkohol). Glykole werden bevorzugt verwendet, wobei Ethylenglykol, Diethylenglykol und Triethylenglykol am meisten bevorzugt sind. Von den Alkoholen werden Ethanol und Benzylalkohol am meisten bevorzugt verwendet. Das am meisten bevorzugte organische Lösungsmittel ist Diethylenglykol.

[0084] Die Lösung kann ferner ein oder mehrere einer Vielzahl von anderen Zusätzen enthalten, die üblicherweise in derartigen Zusammensetzungen verwendet werden, wie Alkalimetallhalogenide (zum Beispiel Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Natriumbromid und Natriumiodid), Metall-Sequestrierer (wie Polycarboxyl- oder Aminopolycarboxylsäuren oder Polyphosphonate), Puffer (wie oben angegeben), andere Schutzmittel (wie Sulfate und Alkoholamine), Antischleiermittel, Entwicklungsbeschleuniger, optische Aufheller, Benetzungsmittel, Verfärbungen reduzierende Mittel, oberflächenaktive Mittel, Entschäumungsmittel und in Wasser löslich oder in Wasser dispergierbare Farbkuppler, wie sie sich für den Fachmann leicht ergeben (vergleiche zum Beispiel Research Disclosure, wie oben angegeben und die US-A-4 814 260 von Koboshi u.A.). Die Menge von derartigen Additiven ist aus dem Stande der Technik ebenfalls bekannt. Beispielsweise können die Mengen an Halogeniden weitestgehend verändert werden, liegen jedoch im Allgemeinen bei mindestens etwa 5×10^{-5} bis etwa 0,4 Molen/l im Falle von Bromidionen und bei mindestens etwa 5×10^{-7} und bis zu etwa 0,01 Molen/l im Falle von Iodidionen. Die Farbentwicklerlösung kann Chloridionen enthalten oder auch nicht, da Chloridionen im Wesentlichen keinen Effekt auf die Wirksamkeit der Farbentwicklerzusammensetzung haben. Infolgedessen werden im Allgemeinen Chloridionen nicht zugesetzt oder liegen nicht vor, doch sind sie für die Erfindung nicht nachteilig. Es ist wichtiger, dass etwas Bromid- und Iodidionen in der Farbentwicklerlösung vorliegen. Andere Anionen, abgesehen von Bromid- oder Iodidionen können verwendet werden, beispielsweise Thiocyanat, das in Schwarz-Weiß-Entwicklern für die Ektachrome E-6-Entwicklung verwendet wird. Die Fähigkeit, mehr Ag^+ in die Lösung zu geben, ist für die Entwicklung ebenfalls vorteilhaft und in typischer Weise wird die Lösung als physikalische Entwicklungslösung bezeichnet. Anionen, die Silbersalze mit K_{sp} -Werten von größer als dem K_{sp} -Wert für AgBr erzeugen, wie NH_3 , Ag -Liganden und sowohl lineare wie auch zyklische Polyether und Polythioether fördern die physikalische Entwicklung in der Lösung.

[0085] Vorzugsweise, jedoch nicht notwendigerweise, werden keine Lithium- oder Magnesiumionen absichtlich den Farbentwicklerzusammensetzungen zugesetzt, die im Rahmen dieser Erfindung verwendet werden. Je nach den Konzentrationen von derartigen Ionen in Wasser, verwendet zur Herstellung der Entwicklungslösungen oder aus vorangegangenen Entwicklungsbädern übertragen, bleibt die Gesamtkonzentration (d.h. die Summe) dieser Ionen vorzugsweise sehr niedrig, d.h. sie liegt bei weniger als 0,0001 Molen/l in den Zusammensetzungen und vorzugsweise insgesamt bei weniger als 0,00001 Molen/l.

[0086] Beispielhafte Farbentwicklungszusammensetzungen und Komponenten werden beispielsweise beschrieben in der US-A-6 383 726 von Arcus u.A., in der EP 1 205 797 A1 von Haye u.A. und in der EP 1 203 993 A1 von Arcus u.A., beide angemeldet am 3. November 2000.

[0087] Die Farbentwicklungszusammensetzung wird vorzugsweise bereit und verwendet in Form einer wässrigen Lösung entweder als Entwickler-Arbeitslösung oder als Auffrischlösung. Sie kann dem Prozessor in Form von einteiligen Lösungen oder mehrteiligen Lösungen zugesetzt werden. Sie kann ferner in Form von Gelen formuliert werden, von Pulver und von kristallinen Suspensionen. Sie kann ferner formuliert und verwendet werden in Form von Trocken-Tabletten. Die Technologie hierfür ist aus dem Stande der Technik bekannt, beispielsweise aus der US-A-5 362 610 (Yoshimoto), der US-A-5 376 509 (Yoshimoto u.A.) und der EP 0 611 986 A1 (veröffentlicht am 24. August 1994).

[0088] Die Entwicklung gemäß der vorliegenden Erfindung kann ausgeführt werden unter Verwendung üblicher tiefer Tanks mit Entwicklungslösungen oder unter Anwendung automatisch arbeitender Entwicklungsvorrichtungen. Alternativ kann die Entwicklung durchgeführt werden nach Verfahren, die aus dem Stande der Technik bekannt sind als "Niedrig-Volumen-Dünn-Tank" Entwicklungssysteme oder LVTT, die entweder ein Gestell oder einen Tank aufweisen oder ein automatisches Trogdesign. Derartige Entwicklungsmethoden und Vorrichtungen werden beispielsweise beschrieben in der US-A-5 436 118 (Carli u.A.) und den dort angegebenen Literaturstellen. Die Entwicklung kann ferner in Minilabs durchgeführt werden.

[0089] Die Entwicklung gemäß der vorliegenden Erfindung kann durchgeführt werden unter Verwendung von

weniger üblichen Prozessoren, wie jenen, die beschrieben werden in den US-A-5 864 729; 5 890 028 oder 5 960 227; in einem Trommel-Prozessor, wie dem Kodak RS-11 Trommel-Prozessor; oder dem Wellen-Prozessor, der in der US-A-Anmeldung 09/920,495, angemeldet am 1. August 2001, beschrieben wird. Dies ist ein kleiner Prozessor, der kleine Volumina an Entwicklungslösungen einmal zur Entwicklung von photographischem Material verwendet. Der Entwickler entwickelt das Material mit lediglich einigen wenigen Millilitern an Entwicklungslösung, die dann als Abfall abgetrennt werden. Dieser Prozessor entwickelt ein photographisches Material durch Einführen des Materials in eine Kammer, durch Einführen einer abgemessenen Menge an Entwicklungslösung in die Kammer und durch Rotation der Kammer in einer Art und Weise bei der eine Welle in der Lösung erzeugt wird, durch welche das Material gelangt, wobei das gesamte Volumen der Lösung im Falle einer vorgegebenen Stufe über dem gesamten Materialbereich ausgebreitet wird, in einer sich dauernd wiederholenden Weise, um eine gleichförmige Entwicklung zu erzielen. Die geeignete Lösung für jede Entwicklungsstufe wird zugesetzt und in Folge aus dem Entwicklungsraum entfernt.

[0090] Ein weiterer Prozessor und eine weitere Entwicklungsmethode, die im Falle der vorliegenden Erfindung in besonders geeigneter Weise verwendet werden können, ist der zusammenschlossene Prozess, der beschrieben wird in der US-A-Anmeldung Serial Nr. 10/012,673 von Twist "Processing Photographic Material", angemeldet am 30. Oktober 2001. Diese Entwicklungsmethode für ein photographisches Silberhalogenidmaterial umfasst die Einführung des Materials in eine Kammer, die Einführung einer abgemessenen Menge an einer ersten Entwicklungslösung in die Kammer und die Entwicklung des photographischen Materials mit der ersten Entwicklungslösung. Das Verfahren umfasst dann die Einführung einer abgemessenen Menge einer zweiten Entwicklungslösung in die Kammer ohne Entfernung der ersten Entwicklungslösung, sodass mindestens ein Teil des gesamten Volumen der zweiten Entwicklungslösung von der ersten Entwicklungslösung erzeugt wird, worauf die Entwicklung des photographischen Materials mit der zweiten Entwicklungslösung erfolgt. Die vereinte oder zusammenschlossene Methode umfasst ferner, nach der Entwicklung des photographischen Materials mit der zweiten Entwicklungslösung, die Einführung einer abgemessenen Menge einer dritten Entwicklungslösung in die Kammer ohne Entfernung irgendeiner Entwicklungslösung, die von der vorangegangenen Entwicklungslösung oder Lösungen zurückgeblieben ist, sodass mindestens ein Teil des Gesamtvolumens der dritten Entwicklungslösung erzeugt wird durch die vorangegangene Entwicklungslösung oder vorangegangenen Entwicklungslösungen, wobei die Entwicklung des photographischen Materials mit der dritten Entwicklungslösung erfolgt.

[0091] Abgesehen von der Chemie der Komponenten des Entwicklers, können die Bewegung und die Art des Kontaktes des Entwicklers mit dem Film die Geschwindigkeit der Entwicklung verändern. In typischer Weise gilt, dass um so stärker die Bewegung ist, um so stärker die Entwicklungsgeschwindigkeit ist, wobei mehr Entwickler in den Film gelangt und wobei mehr Entwicklungsnebenprodukte (in typischer Weise Entwicklungsinhibitoren, wie Bromid, Iodid) von dem Film entfernt werden. Zur Filmbewegung können eine oder mehrere der folgenden Bewegungen gehören: Filmbewegung durch den Entwickler, Gasbläschen, mechanische Bewegung, Pumpen, Walzen, Zähne oder Nocken, Ultraschall, Pads, Walzen, Eintauchen und Eintunken usw. Die Entwicklerlösungen können aufgefrischt werden, wie im Falle eines Minilabs oder eines Tieftank-Prozessors oder sie können für eine einmalige Verwendung bestimmt sein, wie im Falle der oben beschriebenen Rotationskammer und im Falle der kleinen, in der Hand gehaltenen Nicor-Spulen und Tanks.

[0092] Die Silberbromiodidelemente der Erfindung werden im Allgemeinen in Packungen vertrieben mit Instruktionen zur Entwicklung im Rahmen von bekannten Farbnegativverfahren, wie dem Kodak C-41 Prozess, wie er beschrieben wird in The British Journal of Photography Annual aus dem Jahre 1988, Seiten 191–198. Wird ein Farbnegativfilmelement nachfolgend verwendet zur Erzeugung eines betrachtbaren Projektions-Printmaterials, wie im Falle eines Kinefilms, so kann ein Verfahren wie der Kodak ECN-2 Prozess angewandt werden, wie er beschrieben in dem H-24 Manual, erhältlich von der Firma Eastman Kodak Co., um das Farbnegativbild auf einem transparenten Träger zu erzeugen.

[0093] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung veranschaulichen, jedoch nicht beschränken.

BEISPIELE

Beispiel 1

Herstellung von Filmproben

[0094] Probe 1: Ein mehrschichtiges, photographisches Element wurde hergestellt durch Erzeugung der folgenden Schichten auf einem Cellulosetriacetat-Filmträger:

Schicht 1: Lichthofschuttschicht

Schwarzes kolloidales Silber	0,15 g/m ² als Silber
Gelatine	1,61 g/m ²
OxDS-1	0,081

[0095] Diese Schicht enthält ferner Absorberfarbstoffe, um Empfindlichkeitsanpassungen zwischen Schichtenempfindlichkeiten zu gewährleisten.

Schicht 2: Erste Rot-empfindliche Emulsionsschicht

Silberbromiodidemulsion (1,5% Iodid, mittlere Korngröße 0,55 × 0,083 µm)	0,65 g/m ²
Silberbromiodidemulsion (4,1% Iodid, mittlere Korngröße 0,66 × 0,12 µm)	0,48
Kuppler CC-1	0,55
Kuppler BA-1	0,086
Kuppler CD-1	0,034
Gelatine	0,79

Schicht 3: Zweite Rot-empfindliche Emulsionsschicht

Silberbromiodidemulsion (4,1% Iodid, mittlere Korngröße 1,22 × 0,11 µm)	0,34 g/m ²
Silberbromiodidemulsion (4,1% Iodid, mittlere Korngröße 1,07 × 0,114 µm)	0,43
Kuppler CC-1	0,27
Kuppler CD-2	0,038
Kuppler CM-1	0,016
Gelatine	1,130

Schicht 4: Dritte Rot-empfindliche Emulsionsschicht

Silberbromiodidemulsion (0/3,7% Iodid, mittlere Korngröße 1,42 × 0,132 µm)	0,86 g/m ²
Kuppler CD-3	0,043
Kuppler CD-1	0,059
Kuppler CM-1	0,038
Kuppler CC-1	0,102
Kuppler CC-2	0,033
Gelatine	1,635

Schicht 5: Zwischenschicht

Gelatine	0,54 g/m ²
OxDS-1	0,081

Schicht 6: Erste Grün-empfindliche Emulsionsschicht

Silberbromiodidemulsion (0/4,5% Iodid, mittlere Korngröße 0,57 × 0,111 µm)	0,17 g/m ²
Silberbromiodidemulsion (3,5% Iodid, mittlere Korngröße 0,28 µm Kuben)	0,29

Silberbromiodidemulsion (0/3% Iodid, mittlere Korngröße 0,46 × 0,114 µm)	0,29
Kuppler MC-1	0,43
Kuppler MM-1	0,11
Kuppler MD-1	0,031
Gelatine	1,52

Schicht 7: Zweite Grün-empfindliche Emulsionsschicht

Silberbromiodidemulsion (0/4,5% Iodid, mittlere Korngröße 0,75 × 0,126 µm)	0,71 g/m ²
Silberbromiodidemulsion (0/3% Iodid, mittlere Korngröße 0,46 × 0,114 µm)	0,15
Kuppler MC-1	0,25
Kuppler MM-1	0,12
Kuppler MD-1	0,024
Kuppler MD-2	0,027
Gelatine	1,45

Schicht 8: Dritte Grün-empfindliche Emulsionsschicht

Silberbromiodidemulsion (0/4,5% Iodid, mittlere Korngröße 1,19 × 0,128 µm)	0,77 g/m ²
Kuppler MC-1	0,11
Kuppler MM-1	0,03
Kuppler MD-2	0,036
Kuppler MD-3	0,003
Gelatine	0,94

Schicht 9: Gelbe Filterschicht

Gelatine	0,54 g/m ²
OxDS-1	0,075
Farbstoff YFD-1	0,10
BI-1	0,043

Schicht 10: Erste Blau-empfindliche Emulsionsschicht

Silberbromiodidemulsion (1,5% Iodid, mittlere Korngröße 0,55 × 0,083 µm)	0,18 g/m ²
Silberbromiodidemulsion (1,5% Iodid, mittlere Korngröße 0,77 × 0,14 µm)	0,36
Silberbromiodidemulsion (4,1% Iodid, mittlere Korngröße 1,25 × 0,137 µm)	0,32
Kuppler YC-1	0,70
Kuppler YC-2	0,43
Kuppler YD-1	0,16
Kuppler CD-2	0,022
Kuppler BA-1	0,005
Gelatine	2,23

Schicht 11: Zweite Blau-empfindliche Emulsionsschicht

Silberbromiodidemulsion (4,1% Iodid, mittlere Korngröße 1,25 × 0,137 µm)	0,31 g/m ²
Silberbromiodidemulsion (4,1% Iodid, mittlere Korngröße 2,67 × 0,128 µm)	0,31
Kuppler YC-1	0,26
Kuppler YD-1	0,13
Kuppler BA-1	0,005
Gelatine	2,22

Schicht 12: Erste schützende Schicht

Gelatine	0,70 g/m ²
Silberbromid-Lippmannemulsion	0,22
Farbstoff UV-1	0,10
Farbstoff UV-2	0,10

Schicht 13: Zweite schützende Schicht

Gelatine	0,89 g/m ²
----------	-----------------------

[0096] Probe 2 – wie oben mit der Ausnahme, dass die Konzentration an CC-1 in der Schicht 3 vermindert wurde auf 0,10 mg/m² und dass die ETARC-Verbindung C-1 zur Schicht 3 in einer Menge von 0,08 mg/m² zugesetzt wurde.

[0097] Probe 3 – wie Probe 2 mit der Ausnahme, dass die Konzentration von CC-1 in der Schicht 2 vermindert wurde auf 0,38 mg/m² und dass die ETARC-Verbindung C-1 zur Schicht 2 in einer Menge von 0,08 mg/m² zugesetzt wurde.

[0098] Probe 4 – wie Probe 3 mit der Ausnahme, dass CC-2 von der Schicht 4 entfernt wurde und dass die ETARC-Verbindung C-1 der Schicht 4 in einer Menge von 0,06 mg/m² zugesetzt wurde.

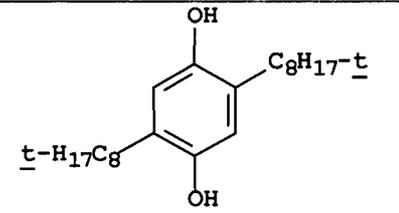
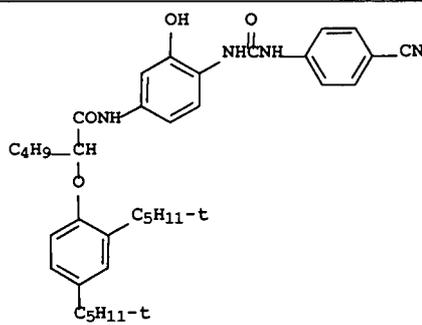
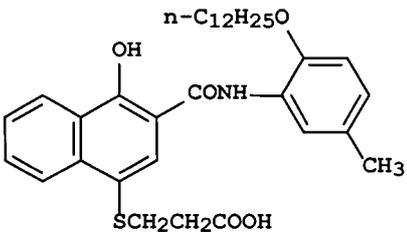
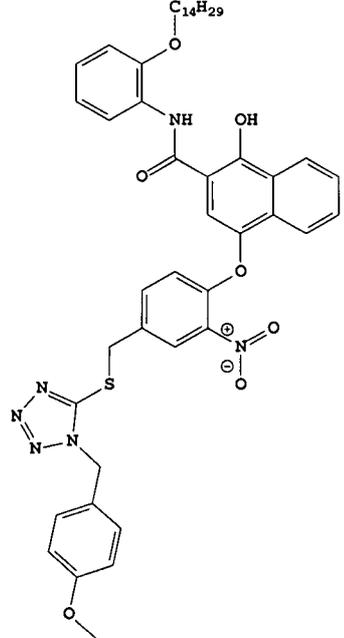
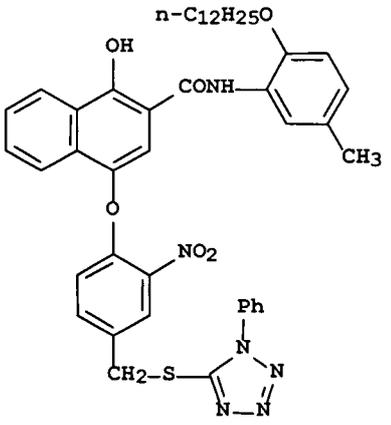
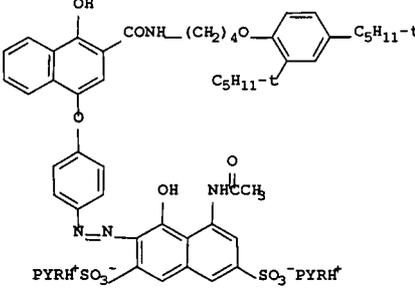
[0099] Probe 5 – wie Probe 1 mit der Ausnahme, dass die Konzentration an CC-1 in der Schicht 2 vermindert wurde auf 0,38 mg/m² und dass die ETARC-Verbindung C-1 der Schicht 2 in einer Menge von 0,08 mg/m² zugesetzt wurde.

[0100] Probe 6 – wie Probe 1 mit der Ausnahme, dass CC-2 aus der Schicht 4 entfernt wurde und dass die ETARC-Verbindung C-1 der Schicht 4 in einer Menge von 0,06 mg/m² zugesetzt wurde.

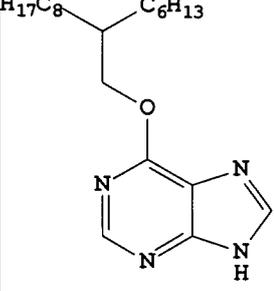
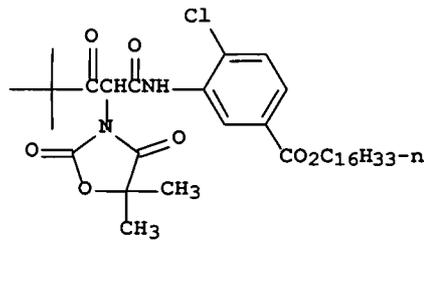
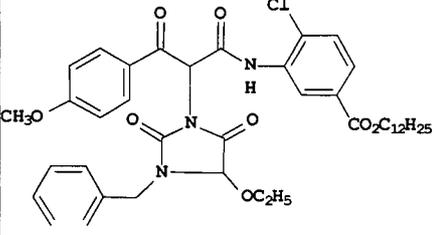
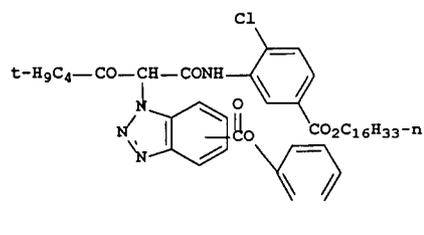
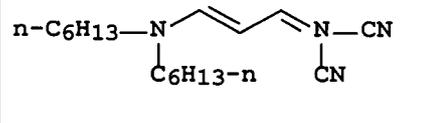
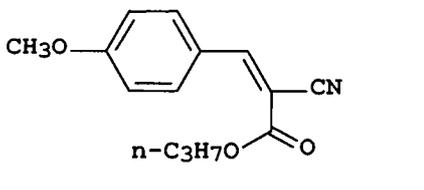
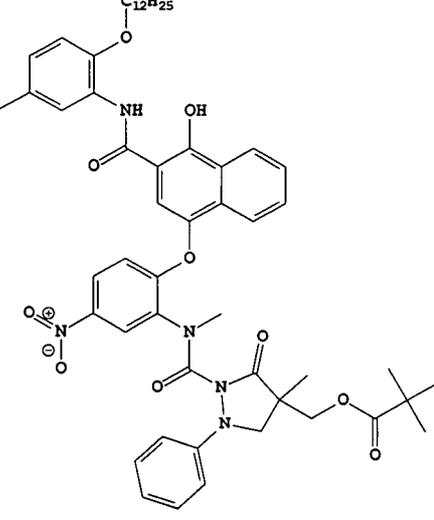
[0101] Probe 7 – wie Probe 6 mit der Ausnahme, dass CC-1 aus der Schicht 4 entfernt wurde und dass die Konzentration an der ETARC-Verbindung C-1 in der Schicht 4 erhöht wurde auf 0,075 mg/m².

[0102] Probe 8 – wie Probe 1 mit der Ausnahme, dass CC-2 aus der Schicht 4 entfernt wurde und dass die Konzentration von CC-1 in der Schicht auf 0,21 mg/m² erhöht wurde.

[0103] Probe 9 – wie Probe 8 mit der Ausnahme, dass DA-1 der Schicht 5 in einer Menge von 0,043 mg/m² zugesetzt wurde.

OxDS- 1		CC-1	
BA-1		CD-1	
CD-2		CM-1	

<p>CD-3</p>		<p>CC-2</p>	
<p>MC-1</p>		<p>MM-1</p>	
<p>MD-1</p>	<p>Isomeric mixture</p>	<p>MD-2</p>	
<p>MD-3</p>		<p>YFD-1</p>	

DA-1		YC-1	
YC-2		YD-1	
UV-1		UV-2	
C-1			

Beispiel 2

[0104] Die obigen Proben wurden nach einem Konica-Rapid-Prozess entwickelt, der nach dem Handel zur Verfügung steht unter der Bezeichnung QD-21 Plus Digital Minilab, Film-Prozesszyklus "ECOJET HQA-N." und nach dem Kodak C-41 RA Prozess (vergleiche Beispiel 3 bezüglich der Entwicklungszusammensetzungen).

TABELLE I

Vergleich von Prozess C-41 mit QD-21

Lösung	Zeit (Prozess QD-21)	Zeit (Prozess C-41 RA)
Entwickler	1:40	3:15
Bleichbad	0:24	0:45
Fixierbad	0:47	1:30
Stabilisator	0:47	1:00

[0105] Im Falle einer jeden Probe wurde der untere Skalenkontrast (LSC) der roten Kurve gemessen von dem Punkt 0,15 der Status M Dichte über der Minimum-Dichte bis zu einem Punkt mit 0,4 Log H mehr Exponierung. Der mittlere Skalenkontrast (MSC) der roten Kurve wurde gemessen von dem Punkt 0,4 Log H bis 1,1, Log H mehr Exponierung von dem Punkt 0,15 der Status M Dichte über der Minimum-Dichte. Die Status M Dichte (über der Minimum-Dichte) der roten Aufzeichnung bei 1,8 Log H von dem Punkt 0,15 der Dichte über der Minimum-Dichte wurde ebenfalls gemessen (über Exponierungsdichte (OD)). Tabelle 2 zeigt die obigen Parameter für die Proben, die nach dem QD-21 entwickelt wurden. Die Zahlen wurden errechnet bezüglich Probe 1.

TABELLE 2

Probe	Schicht w/ETARC	% Änderung in LSC	% Änderung in MSC	% Änderung in OD
1	Vergleichs-Beispiel	--	--	--
2	Schicht 3	15,2	22,3	8,0
3	Schicht 2 + 3	15,0	27,7	13,0
4	Schicht 2+3+4	35,0	17,8	10,5
5	Schicht 2	6,1	5,7	10,3
6	Schicht 4	10,4	5,7	2,1

[0106] Ein Vergleich von Probe 6 mit Probe 1 und von Probe 4 mit Probe 3 zeigt, dass der primäre Effekt der Zugabe von ETARC zur Schicht 4 eine Veränderung im Kontrast im unteren Skalenbereich ist. In ähnlicher Weise zeigt ein Vergleich von Probe 3 mit Probe 2 und Probe 5 mit Probe 1, dass der primäre Effekt der Zugabe von ETARC zur Schicht 2 eine Veränderung im Anstieg von OD ist und dass ein geringerer Effekt in LSC auftritt als bei Zugabe von ETARC zur Schicht 4. Ein Vergleich von Probe 2 mit Probe 1 und von Probe 2 mit Probe 5 und 6 zeigt, dass MSC, LSC und OD stärker verändert wurden durch Zugabe von ETARC zur Schicht 3 anstatt zur Schicht 4, während die MSC- und LSC-Werte stärker verändert wurden und der OD-Wert weniger verändert wurde durch Zugabe von ETARC zur Schicht 3 anstatt zur Schicht 2. Dies bedeutet, dass durch Steuerung der Menge und der Anordnung von ETARC in einer speziellen Schicht die LSC-, MSC- und OD-Werte der Rot-empfindlichen Schichten in dem Schnell-Entwicklungsverfahren selektiv eingestellt werden können derart, dass sie ähnlicher sind den Grün- und Blau-empfindlichen Schichten.

Beispiel 3

[0107] Einige der obigen Filmproben wurde, wie folgt, in zwei unterschiedlichen Rapid-Prozess-Entwicklern und in einem Vergleichsprozess entwickelt, dem KODAK C-41 Prozess. Die KODAK C-41 Rapid Access Prozessstufen des Ausbleichens bis zur endgültigen Spülung wurden im Falle aller drei Prozesse angewandt.

Tabelle 3

Entw.-Typ Zeit (Sek.)			RP Entw. H (60)	RP Entw. N (60)	C-41 (195)
pH-Wert			10,1	10,42	10,07
Temp.			48 °C	44,6 °C	37,78 C
		MW	g/l	g/l	g/l
HAS	Hydroxylaminsulfat	164,14	3,0	3,0	3,0
Antical-8	Diethylentriaminpenta- essigsäure, Natriumsalz	503,26	2,6	2,6	2,6
KI	Kaliumiodid	166	0,004	0,004	0,0012

PVP(mer)	Poly(vinylpyrrolidon)	111,14	3,0	3,0	ohne
NaBr	Natriumbromid	102,9	ohne	ohne	1,3
KBr	Kaliumbromid	119,01	2	2	ohne
K ₂ CO ₃	Kaliumcarbonat	138,21	40	40	37,5
CD-4	4-(N-Ethyl-N-2-hydroxy- ethyl)-2-methyl-phe- nylendiaminsulfat	292,35	14,0	17,15	4,5
K ₂ CO ₃	Kaliumsulfid	158	9,0	10,0	ohne
Na ₂ SO ₃	Natriumsulfid	126,04	ohne	ohne	4,0

Rapid-Prozess (RP)

Stufe	Zeit*	Bewegung
Rapid-Prozess-Entwickler	55 + 5	Stickstoff-Burst, 2 Sek. an, 4 Sek. ab
Kodak C-41 RA Bleiche	40 + 5	Kontinuierliche Luftblasen
Wäsche	25 + 5	Kontinuierliche Luftblasen
Kodak C-41 RA Fixierbad	85 + 5	Kontinuierliche Luftblasen
Wäsche	25 + 5	Kontinuierliche Luftblasen
Kodak-Photoflow-Spülung	55 + 5	Keine

* Die Entwicklungsdauer lag bei 55 Sekunden in dem Sinkline-Tank, bei 5 Sekunden Drainage und Halten über dem Tank, bevor die Filmgestelle in den nächsten Tank der Bahn getaucht wurden.

[0108] Chemische Zusammensetzung des C-41 RA Bleichbades, hergestellt aus Auffrischer (6,6 l Lösung 5940A1, verdünnt auf 8 l; der pH-Wert wurde eingestellt).

Bestandteil	Konzentration
PDTA (306,277)	0,3709 M = 113,60 g/l
Anti-cal 3 (2-OH-PDTA)	2,96 mM = 0,953 g/l
Eisessig	0,8576 M = 51,49 g/l

Ammoniumbromid	0,967 M = 94,67 g/l
Ferrinitratnonahydrat	0,3389 M = 136,93 g/l
Ammoniumhydroxid	bis zu pH 4,50

[0109] Chemische Zusammensetzung von C-41 RA Fixierbad, hergestellt aus Konzentrat (4,0 l Lösung, 5784A0, verdünnt auf 8 l und mit eingestelltem pH-Wert)

Bestandteil	Konzentration
Ammoniumthiosulfat (148,20)	0,7615 M = 112,85 g/l
Ammoniumsulfid (116,14)	68,79 mM = 7,990 g/l
Natriumsulfid (126,04)	0,1111 M = 14 g/l
Ammoniumthiocyanat (76,12)	1,182 M = 90 g/l
Na ₂ EDTA.2H ₂ O	3,24 mM = 1,2 g
Eisessig	12,82 mM = 0,77 g/l
Ammoniumhydroxid oder Schwefelsäure	bis zu pH 6,20

[0110] Die Veränderungen bezüglich LSC, MSC und OD im Falle der zwei Rapid-Prozess-Entwickler sind in Tabelle 4 angegeben. Die Zahlen wurden errechnet bezüglich Probe 1.

TABELLE 4

Probe	Schicht w/ ETARC	% Änd. in LSC	% Änd. in MSC	% Änd. in OD
RP Entw. H				
1	Vergleichs-Beispiel	--	--	--
4	Schicht 2+3+4	33,4	17,1	11,1
6	Schicht 4	16,9	2,4	0,4
RP Entw. N				
1	Vergleichs-Beispiel	--	--	--
4	FC+MC+SC	34,3	18,2	15,0
6	FC	11,3	2,9	3,1

[0111] Ein Vergleich der Proben 4 und 5 zeigt, dass die Anordnung von ETARC unterschiedliche Teile der Kurve beeinflusst.

[0112] Tabelle 5 zeigt die Änderung bezüglich MSC und OD im Falle der verschiedenen Proben in den zwei Rapid Access Prozessen im Vergleich zu dem Standardprozess C-41. Die Zahlen wurden errechnet bezüglich jeder Probe in dem Prozess C-41.

TABELLE 5

Probe	Schicht w/ ETARC	% Änd. in MSC	% Änd. in OD
RP Entw. H			
1	Vergleichs-Beispiel	14,7	18,1
4	Schicht 2+3+4	10,0	10,1
6	Schicht 4	13,9	17,4
RP Entw. N			
1	Vergleichs-Beispiel	24,6	26,4
4	FC+MC+SC	19,6	16,4
6	FC	23,5	23,7

[0113] Die obige Tabelle zeigt, dass der Verlust an Kontrast und OD in den Rapid Access Prozessen im Vergleich zu dem Prozess C-41 auch vermindert werden kann durch geeignete Platzierung von ETARC.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entwicklung eines photographischen Silberbromiodidelementes, bei dem man das photographische Element mit einem Farentwickler weniger als 120 Sekunden lang in Kontakt bringt, wobei das photographische Element einen Träger aufweist und mehr als eine einen Farbstoff erzeugende Einheit, und wobei die den Farbstoff erzeugende Einheit, die dem Träger am nächsten liegt, mehrere Emulsionsschichten aufweist und wobei die am wenigsten lichtempfindliche Schicht eine Verbindung enthält, die ein Elektronenü-

bertragungsmittel freizusetzen vermag, die durch die Formel dargestellt wird:

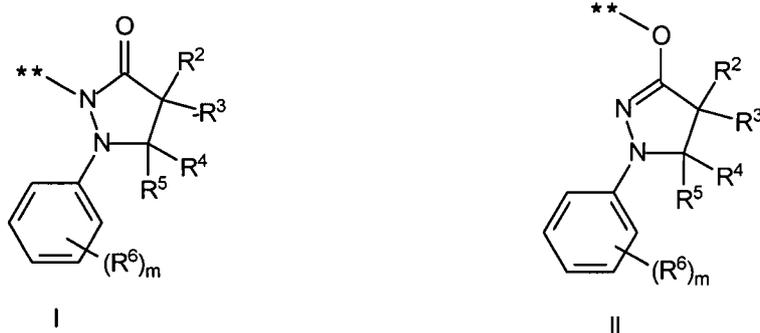
CAR-(L)_n-ETA

worin:

CAR ein Trägerrest ist, der bei Reaktion mit oxidierter Entwicklerverbindung den Rest -(L)_n-ETA freizusetzen vermag;

L eine divalente verbindende Gruppe ist, wobei gilt, dass L nicht -O-CO- ist; n gleich 0, 1 oder 2 ist; und ETA ein freisetzbare 1-Aryl-3-pyrazolidinon-Elektronenübertragungsmittel ist mit einem berechneten log. Verteilungskoeffizienten (c log P) von größer als oder gleich 2,40, gebunden an L oder CAR durch entweder das Stickstoffatom in der 2-Position oder das Sauerstoffatom, das an die 3-Position des Pyrazolidinonringes gebunden ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ETA dargestellt wird durch die Formeln I oder II



** kennzeichnet den Punkt der Bindung an CAR-(L)_n-;

worin:

R² und R³ jeweils unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, CH₂OR⁷ oder CH₂OC(O)R⁷, worin R⁷ eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppe ist oder eine ein Heteroatom enthaltende Gruppe;

R⁴ und R⁵ jeweils unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen;

R⁶ ein Substituent ist; und m für 0 bis 5 steht; wobei, wenn m größer als 1 ist, die Substituenten R⁶ einen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring bilden können.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem R² und R³ unabhängig voneinander stehen für Alkyl, CH₂OR⁷- oder CH₂OC(O)R⁷-Gruppen, die 3 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten; R⁴ und R⁵ stehen für Wasserstoff, R⁶ unabhängig voneinander steht für ein Halogenatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Amido-, Sulfonamido-, Ester-, Cyano-, Sulfon-, Carbamoyl- oder Ureidogruppe oder eine ein Heteroatom enthaltende Gruppe oder einen ein Heteroatom enthaltenden Ring.

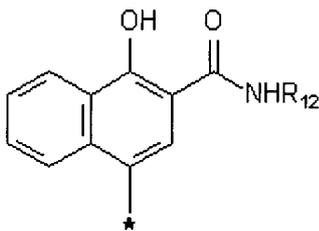
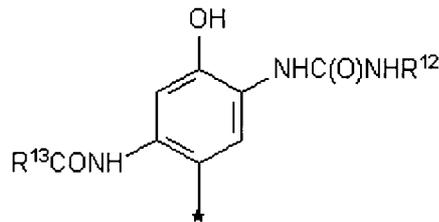
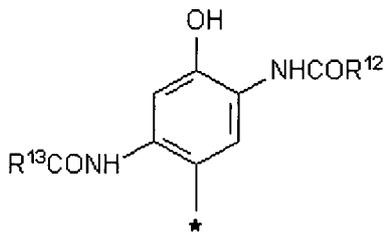
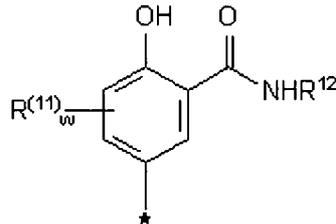
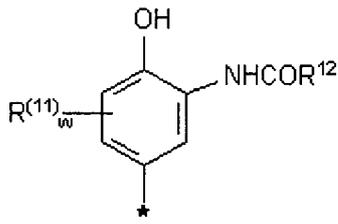
4. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem R⁴ und R⁵ stehen für Wasserstoff; und R², R³ und R⁶ die aus der folgenden Tabelle ersichtliche Bedeutung haben:

TABELLE

ETA Nr.	R ²	R ³	R ⁶
1	CH ₃	CH ₂ OC(O)iPr	H
2	CH ₃	CH ₂ OC(O)tBu	H
3	CH ₃	CH ₂ OC(O)Et	p-CH ₃
4	CH ₃	CH ₂ OC(O)Et	3,4-Dimethyl
5	H	CH ₂ OC ₄ H _{9-n}	p-OCH ₃
6	CH ₃	CH ₂ OC(O)CH ₂ -O-(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ SMe	H

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, bei dem CAR ein Phenol- oder Naphtholkupplerrest ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem der Kupplerrest dargestellt wird durch die Strukturen:



* kennzeichnet die Bindung an -(L)_n-ETA

worin R¹² und R¹³ unabhängig voneinander für eine Ballastgruppe stehen, ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppe, R¹¹ ein Halogenatom ist, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und worin w steht für 1 oder 2.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, bei dem der ETA-Rest einen berechneten log. Verteilungskoeffizienten (c log P) zwischen und einschließlich 2,40 und 3,50 hat.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, bei dem die einen Farbstoff erzeugende Einheit, die dem Träger am nächsten liegt, die einen roten Farbstoff erzeugende Einheit ist.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dem das photographische Silberbromiodidelement mit dem Farbreaktanz 100 Sekunden lang oder weniger in Kontakt gebracht wird.

10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, bei dem die einen Farbstoff erzeugende Einheit, die dem Träger am nächsten liegt, eine einen Entwicklungsinhibitor freisetzende Verbindung enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen