

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: **81103744.9**

⑤① Int. Cl.³: **G 03 C 1/34**

⑳ Anmeldetag: **15.05.81**

③① Priorität: **28.05.80 DE 3020163**

⑦① Anmelder: **Agfa-Gevaert Aktiengesellschaft,
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **02.12.81**
Patentblatt 81/48

⑦② Erfinder: **Ranz, Erwin, Dr., Euckenstrasse 1,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)**
Erfinder: **Schütz, Heinz-Dieter, Ing.grad., Neuhauser
Weg 6, D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)**
Erfinder: **Lohmann, Joachim Werner, Dr., Buschweg 29,
D-5068 Odenthal 2 (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT**

⑤④ **Fotografisches Aufzeichnungsmaterial und dessen Verwendung zur Herstellung von Bildern.**

⑤⑦ Ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial enthält in einer Silberhalogenidemulsionsschicht eine lichtempfindliche Silbersalzemulsion und in einer zugeordneten Schicht ein Antischleiermittel oder eine entsprechende Vorläuferverbindung.

AGFA-GEVAERT
AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung

D 5090 Leverkusen 1
Bundesrepublik Deutschland
Zb/bc

Fotografisches Aufzeichnungsmaterial und dessen Ver-
wendung zur Herstellung von Bildern

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Aufzeichnungs-
material mit einer Emulsionsabmischung in einer Schicht
und einem Antischleiermittel oder einer Vorläuferver-
bindung für ein Antischleiermittel in einer separaten
5 Schicht. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwen-
dung derartiger Materialien zur Herstellung von Bil-
dern, insbesondere zur Herstellung farbfotografischer
Bilder.

10 Übliche lichtempfindliche silberhalogenidhaltige Auf-
zeichnungsmaterialien enthalten wenigstens eine Schicht
mit einer Silberhalogenidemulsion, deren Körner licht-
empfindlich sind und zum Bildaufbau nach Belichtung
und Entwicklung beitragen.

15 Ein bekanntes Problem in der fotografischen Chemie be-
steht in der Einstellung einer optimalen Relation zwi-
schen Empfindlichkeit und Schleier einer fotografischen
Emulsion. Man hat die Erfahrung gemacht, daß empfind-
lichkeitssteigernde Mittel bzw. Maßnahmen vielfach mit

einer Erhöhung des Schleiers einhergehen. Andererseits wird mit dem Einsatz von schleiersenkenden Stabilisatoren in der Regel ein Empfindlichkeitsverlust in Kauf genommen. Man befindet sich hier also in einem echten
5 Dilemma.

Unter die Maßnahmen zur Verminderung des Schleiers fotografischer Emulsionen unter weitgehender Erhaltung der fotografischen Empfindlichkeit ist das Einstellen optimaler Fällungs- und Reifungsbedingungen zu rechnen, ferner der Zusatz von bestimmten Stabilisatoren wie Tetra-
10 azaindenderivaten oder heterocyclischen Mercaptoverbindungen, von denen einige in Kombination mit bestimmten Sensibilisierungsfarbstoffen sogar eine gesteigerte Empfindlichkeit bewirken können. Eine weitere Maßnahme
15 besteht in der Verwendung sogenannter verkappter Stabilisatoren, die erst bei Erhöhung des pH-Wertes, d.h. während der fotografischen Entwicklung, die eigentlich wirksamen stabilisierenden Verbindungen in Freiheit
20 setzen und auf diese Weise den Entwicklungsschleier günstig beeinflussen.

Es liegt auf der Hand, daß der Fachmann bei der Suche nach immer höher empfindlichen fotografischen Aufzeichnungsmaterialien jede Maßnahme in Betracht zieht, die ihm eine Empfindlichkeitssteigerung verspricht
25 ohne zugleich auch den Schleier zu erhöhen. Umgekehrt kommen als schleiersenkende Mittel nur solche in Frage, die die Empfindlichkeit nicht oder nur geringfügig beeinträchtigen. Bei farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien tritt der Schleier in Form eines Farbschleiers in Erscheinung. Dieser erhöht bei negativ
30

arbeitenden Aufzeichnungsmaterialien die sogenannte
Kopierdichte und macht hierdurch beim Kopiervorgang
eine erhöhte Belichtungsintensität bzw. eine verlänger-
te Belichtungsdauer erforderlich. Bei Schwankungen der
5 Entwicklungsparameter, z.B. Temperatur und Turbulenz des
Entwicklerbades, treten größere Schleierschwankungen
bei von Natur aus höheren Schleiern auf. Es bedarf ei-
gentlich keiner Erwähnung, daß bei farbfotografischen
Umkehrmaterialien ein Farbschleier wegen seiner nachtei-
10 ligen Auswirkung auf die Bildweißen überhaupt unerwünscht
ist.

Es ist bekannt, Silberhalogenidemulsionsschichten zur
Verbesserung der sensitometrischen Eigenschaften, ins-
besondere der Empfindlichkeit, Anteile einer vergleichs-
15 weise unempfindlichen Silberhalogenidemulsion zuzusetzen,
verwiesen sei auf die US-Patentschrift 3 152 907. Aus
der US-Patentschrift 3 989 527 ist bekannt, spektral
sensibilisierte Emulsionen mit Emulsionen zu vermi-
schen, die nicht spektral sensibilisiert sind und ei-
20 nen Durchmesser von $0,15$ bis $0,8\mu$ haben. Aus der bri-
tischen Patentschrift 1 342 687 sind Emulsionen be-
kannt, die nebeneinander Silberhalogenidkörner in ei-
ner Größe von $0,3$ bis 3μ und in einer Größe von klei-
ner als $0,2\mu$ aufweisen.
25 Mit derartigen Materialien kann eine Empfindlichkeits-
steigerung erreicht werden, jedoch erhält man in der
Regel eine unerwünschte Steigerung des fotografischen
Schleiers.

Es ist bereits bekannt, Emulsionsabmischungen Anti-
30 schleiermittel zuzusetzen, verwiesen sei auf die deut-
sche Offenlegungsschrift 2 254 306. Der Zusatz von
Antischleiermitteln in den lichtempfindlichen Schichten

eines fotografischen Materials erniedrigt zwar den fotografischen Schleier, kann aber auch gleichzeitig die durch den Zusatz einer feinkörnigen Emulsion an sich erhöhte Empfindlichkeit wieder drücken.

- 5 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes fotografisches Material anzugeben.

Es wurde nun ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial gefunden, das aus einem Schichtträger, wenigstens einer Silberhalogenidemulsionsschicht I sowie wenigstens
10 einer Schicht II besteht, die entweder keine Silberhalogenidemulsion enthält oder nur eine im wesentlichen lichtunempfindliche Silberhalogenidemulsion enthält, wobei wenigstens eine Schicht II

- 15 a) in wasserdurchlässiger Anordnung zu der Schicht I steht und
- b) ein Antischleiermittel oder eine Vorläuferverbindung für ein Antischleiermittel enthält.

20 Die Silberhalogenidemulsionsschicht I enthält ein Emulsionsgemisch aus wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsion L und wenigstens einer feinkörnigen, vergleichsweise unempfindlichen Silbersalzemulsion U.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die mittlere Korngröße der Emulsion U im allgemeinen weniger als $0,5\mu$; die mittlere Korngröße der Emulsion U liegt

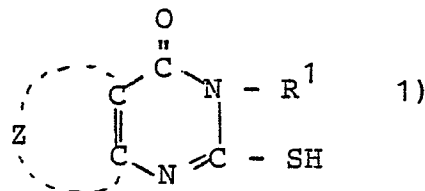
insbesondere zwischen 0,01 und 0,5 μ , vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,2 μ . Bei der Emulsion U handelt es sich bevorzugt um eine Halogenidemulsion, deren Halogenidanteil aus Chlorid, Bromid oder Jodid bzw. Mischungen davon bestehen kann. Vorzugsweise werden Bromidemulsionen verwendet. Es können für die Emulsion U aber auch andere Silbersalze verwendet werden. Die Mengen der Emulsion U bezogen auf die Emulsion L liegt insbesondere zwischen 0,2 bis 30 Mol-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 5 Mol-%, bezogen auf Silber.

Die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsion L kann aus reinen Silberhalogeniden sowie aus Gemischen verschiedener Silberhalogenide bestehen. Beispielsweise können die Silberhalogenidkörner der Emulsion L aus Silberchlorid, Silberbromid, Silberjodid, Silberchloridbromid, Silberchloridjodid, Silberbromidjodid und Silberchloridbromidjodid bestehen. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Halogenidanteil der Emulsion L überwiegend aus Bromid.

Die Schichten I und II stehen zueinander in wasser-durchlässiger Beziehung. Unter "wasserdurchlässiger Beziehung" wird verstanden, daß die Schichten einander so zugeordnet sind, daß aus der Schicht II unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung diffusionsfähige Verbindungen in die Schicht I zu diffundieren vermögen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Schicht II der Schicht I direkt benachbart; insbesondere wird es bevorzugt, wenn die Schicht I, gegebenenfalls getrennt durch weitere Schichten, zwischen der Schicht II und dem Schichtträger liegt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Antischleiermittel sind hinsichtlich ihrer Struktur grundsätzlich nicht eingeschränkt. Im allgemeinen werden Substanzen bevorzugt, die weitgehend diffusionsfest in die Schicht
 5 II eingelagert werden können, aber im alkalischen Milieu eines fotografischen Entwicklers diffusionsfähig werden und an metallischem Silber und Silberhalogenid absorbiert werden können. Hierzu eignen sich insbesondere Substanzen, die in Wasser schwer, in Alkali dagegen
 10 leicht löslich sind. Insbesondere geeignet sind stickstoffhaltige Heterocyklen, insbesondere mit 5 oder 6 Ringgliedern im Heterocyclus, wobei an den Heterocyclus weitere Carbo- oder heterocyclische Ringe annelliert sein können. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die erfindungsgemäß zu verwendenden Antischleier-
 15 mittel eine Mercaptogruppe auf, können gegebenenfalls aber auch in der tautomeren Form als Thion vorliegen. Zu den besonders bevorzugten Antischleiermitteln gehören die oben angegebenen stickstoffhaltigen Heterocyclen mit 5 oder 6 Ringgliedern im Heterocyclus, die
 20 eine Mercaptogruppe und eine Carboxylgruppe tragen.

Ganz besonders bevorzugte Antischleiermittel entsprechen folgender allgemeiner Formel



25 worin bedeuten

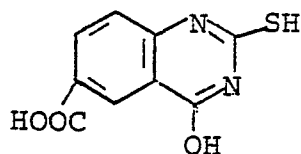
- R¹ Wasserstoff, eine gegebenenfalls substituierte gesättigte oder olefinisch ungesättigte aliphatische Gruppe mit vorzugsweise bis zu 10 Kohlenstoffatomen, Aryl, vorzugsweise ein Ring der Benzolserie und
- 5 Z die zur Vervollständigung eines annellierten carbocyclischen oder heterocyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringes erforderlichen Ringglieder; als carbocyclische Ringe sind vorzugsweise solche der Benzolserie, der Cyclopenten- oder Cyclohexen-
- 10 serie geeignet; als geeignete annellierte heterocyclische Ringe seien die folgenden genannt: Pyridin, Tetrahydropyridin, Pyrimidin, Pyrrol, Furan, Thiophen, Oxazol, Isooxazol, Thiazol, Imidazol, Pyrazol oder 1,2,3-Triazol; dabei kann
- 15 der annellierte carbocyclische oder heterocyclische Ring weitere Substituenten tragen, z.B. gesättigte oder olefinisch ungesättigte aliphatische Gruppen mit 1 bis 18, vorzugsweise bis zu 5 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Halogen, wie Chlor oder Brom, Hydroxy oder Alkoxy;
- 20 dabei enthält entweder der annellierte carbocyclische oder heterocyclische Ring, eine an diesem Ring befindliche aliphatische oder aromatische Gruppe oder der Substituent R¹ mindestens eine
- 25 Carboxylgruppe.

Als besonders geeignet haben sich die folgenden Verbindungen der Tabelle 1 erwiesen:

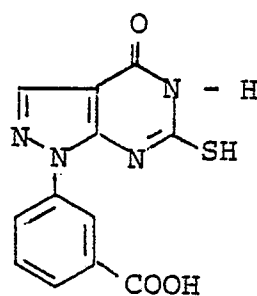
Tabelle 1

Verbindung

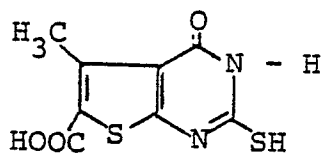
1.1



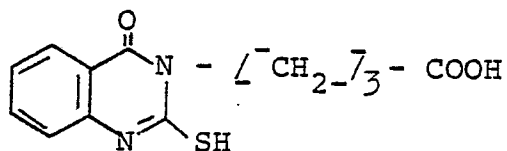
1.2



1.3



1.4



1.5

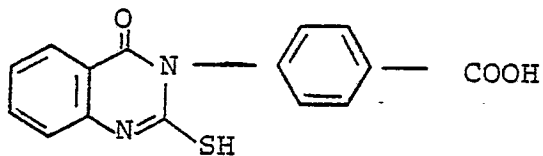
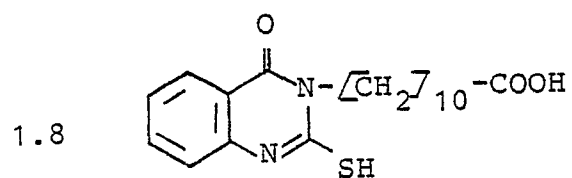
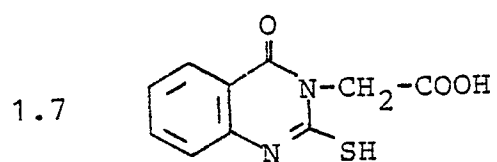
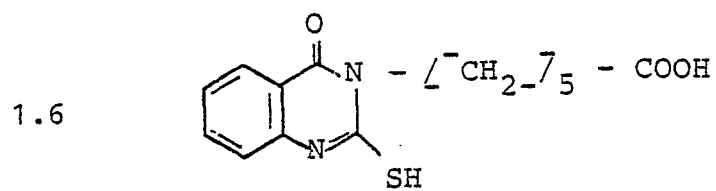


Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbindung



Die in der erfindungsgemäßen Weise zu verwendenden Verbindungen können nach prinzipiell bekannten Methoden hergestellt werden, vgl. DE-OS 1 962 606 und können gegebenenfalls in tautomerer Form vorliegen.

Anstelle von, bzw. zusätzlich zu den erfindungsgemäß zu verwendenden Antischleiermitteln können auch Vorläuferverbindungen für Antischleiermittel verwendet werden. Unter Vorläuferverbindungen werden derartige
 5 Verbindungen verstanden, die unter den Bedingungen der fotografischen Verarbeitung, insbesondere der Entwicklung, Substanzen freisetzen, die den fotografischen Schleier drücken. Die freigesetzten Verbindungen entsprechen den oben angegebenen erfindungsgemäß zu verwendenden Antischleiermitteln. Bevorzugte Vorläuferverbindungen entsprechen folgender allgemeiner Formel
 10 1 a:



worin bedeuten:

15 R^{11} einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ring, insbesondere einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen N-haltigen Ring, an den weitere Ringe, insbesondere aromatische, kondensiert sein können. Insbesondere
 20 geeignet sind Phenyl, Naphthyl, Pyrimidin,
 X ein Schwefelatom oder eine einfache chemische Bindung zu dem Stickstoffatom eines heterocyclischen Ringes,
 R^{12}
 25 Alkyl, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen Aryl, insbesondere Phenyl, Alkoxy, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen, Aroxy, insbesondere Phenoxy, Cycloalkoxy, insbesondere Cyclohexyloxy, den

Rest $-X-R^{11}$, den Rest $-\text{[CH}_2\text{]}_n\text{-CO-X-R}^{11}$,
n ganze Zahl, insbesondere von 1 bis 6.

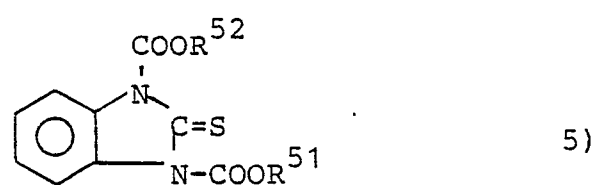
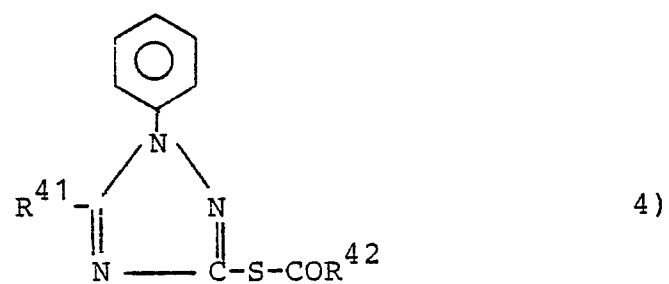
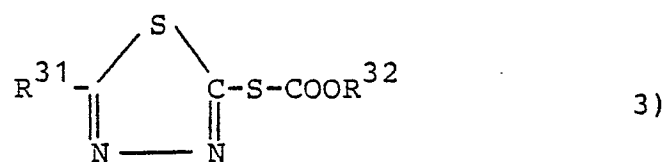
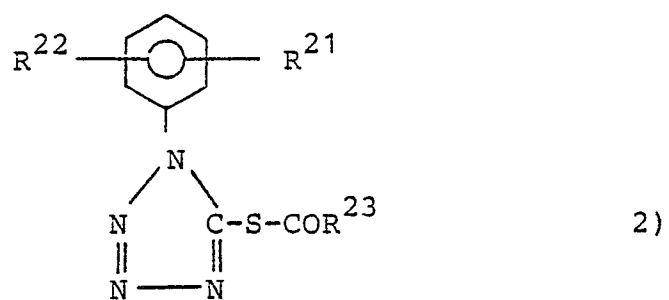
5 R^{11} bedeutet insbesondere ein gegebenenfalls substituiertes Benzimidazolin-2-thion, Imidazol, Oxazol, Thiazol, Oxidazol, Thiadiazol, Triazol, Benzoxazol, Benzimidazol, Benzthiazol, Pyrimidin, Tetrazol, Chinolin, Naphthoxazol, Purin, Triazin oder s-Triazolo[4,3-a]chinolin.

10 Besonders bevorzugte Substituenten für R^{11} sind Aryl, insbesondere Phenyl, gegebenenfalls verestertes Carboxylamino, Alkylamino, insbesondere Methylamino, Acylamino, insbesondere Acetylamino, Alkylmercapto, insbesondere Methylmercapto, Ureido, insbesondere Alkylureido und Alkyl, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen.

15 Die Substituenten R^{12} können ihrerseits substituiert sein, insbesondere Alkyl, z.B. mit 1 bis 4 C-Atomen.

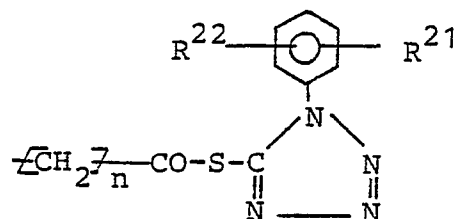
20 Typische derartige Verbindungen sind beschrieben in der DE-PS 1 173 336, 1 189 380, 1 597 503, 1 797 027, 1 522 363, den DE-OS 2 042 538, 2 130 031 sowie den US-Patenten 3 615 617, 3 640 719, 3 761 278 und dem GB-Patent 1 186 441.

Ganz besonders geeignete Vorläuferverbindungen entsprechen folgenden Formeln 2 bis 5:

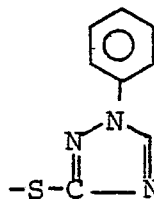


worin bedeuten

R^{21}, R^{22} gleich oder verschieden, Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogen, insbesondere Chlor, wobei R^{21} und R^{22} insbesondere in 3- bzw. 4-Stellung stehen,
 R^{23} Aryl, insbesondere Phenyl, Cycloalkoxy, insbesondere Cyclohexyloxy, Alkoxy, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen oder die Gruppe

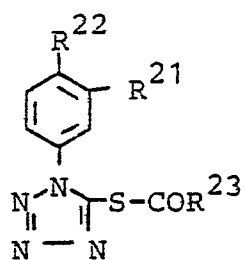


n ganze Zahl von 1 bis 6,
 R^{31} Alkylmercapto, insbesondere Methylmercapto, Alkylamino, insbesondere Methylamino, Acylamino, insbesondere Acetylamino, verestertes Carboxylamino, insbesondere Ethyl- und p-Alkylcyclohexyl-oxycarbonylamino, Alkylureido, insbesondere mit 2 bis 5 C-Atomen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, insbesondere mit 1-4 C-Atomen, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, insbesondere Cyclohexyl, speziell alkylsubstituiertes Cyclohexyl.
 R^{32}
 R^{41} Wasserstoff, Acylamino, insbesondere Acetylamino,
 R^{42} Alkoxy, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen oder den Rest

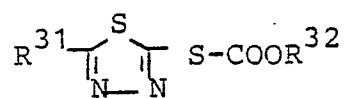


R^{51}, R^{52} gleich oder verschieden;
Alkyl, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen.

Besonders geeignete Verbindungen sind in den folgenden
Tabellen 2 bis 5 angegeben.

Tabelle 2

Nr.	$R^{21}=R^{22}$	R^{23}
2.1	H	OC_4H_9-n
2.2	H	
2.3	H	
2.4	Cl	OC_4H_9-n
2.5	Cl	
2.6	Cl	
2.7	Cl	$[CH_2]_6-CO-S-$
2.8	Cl	

Tabelle 3

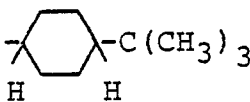
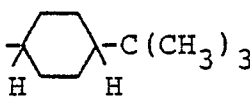
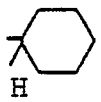
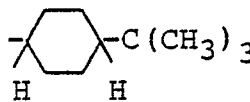
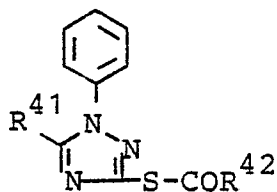
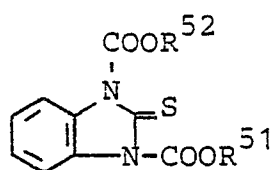
Nr.	R ³¹	R ³²
3.1	NH-COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅
3.2	NH-COO- -C(CH ₃) ₃	
3.3	NH-CH ₃	C ₄ H ₉ -n
3.4	NH-CH ₃	
3.5	NH-COCH ₃	
3.6	SCH ₃	C ₄ H ₉ -n
3.7	SCH ₃	
3.8	NH-CO-NH-C ₄ H ₉ -n	C ₄ H ₉ -n
3.9	NH-COOC ₄ H ₉ -n	C ₄ H ₉ -n

Tabelle 4

Nr.	R ⁴¹	R ⁴²
4.1	NH-COCH ₃	OC ₄ H ₉ -n
4.2	NH-COCH ₃	OC ₂ H ₅
4.3	H	<chem>c1ccccc1n2nc(S)nc2n1</chem>

Tabelle 5

Nr.	R ⁵¹ = R ⁵²
5.1	C ₂ H ₅
5.2	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
5.3	CH(CH ₃) ₂

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch die erfindungsgemäß zu verwendenden Antischleiermittel bzw. Vorläuferverbindungen, die in der erfindungsgemäßen Weise zu einer empfindlichen Silberhalogenidemulsions-

5 schicht angeordnet sind, der durch den Zusatz der Emulsion U hervorgerufene fotografische Schleier vermindert wird, ohne daß eine ins Gewicht fallende Reduzierung der Empfindlichkeit hingenommen werden muß. Somit wird erfindungsgemäß die Empfindlichkeits/

10 Schleier-Relation entscheidend verbessert. Die erfindungsgemäße Anordnung kann bei allen Schichtaufbauten verwendet werden, z.B. bei Aufbauten mit sogenannter normaler Schichtfolge (N) als auch bei Aufbauten mit sogenannter alternierender Schichtenfolge (A). Beispiel-

15 haft für einen Schichtaufbau mit normaler Schichtenfolge sei im folgenden der Schichtaufbau N angegeben:

Auf einem Schichtträger werden in der angegebenen Reihenfolge folgende Schichten aufgetragen:

Schichtbezeichnung Aufbau N	Schicht
A	weniger empfindliche Blaugrünschicht
B	höher empfindliche Blaugrünschicht
C	gelatinehaltige Schutzschicht
D	weniger empfindliche Purpurschicht
E	höher empfindliche Purpurschicht
F	gelatinehaltige Schutzschicht
G	Filtergelbschicht
H	weniger empfindliche Gelbschicht
I	höher empfindliche Gelb- schicht
K	Schutzschicht

Beispielhaft für einen alternierenden Schichtaufbau sei der folgende Schichtaufbau A angegeben; hierbei werden auf einen Träger in der angegebenen Reihenfolge folgende Schichten aufgetragen:

Schichtbezeichnung Aufbau A	Schicht
A	weniger empfindliche Blaugrünschicht
B	gelatinehaltige Schutzschicht
C	weniger empfindliche Purpurschicht
5 D	gelatinehaltige Schutzschicht
E	höher empfindliche Blaugrünschicht
F	gelatinehaltige Schutzschicht
G	höher empfindliche Purpurschicht
H	gelatinehaltige Schutzschicht
I	Filtergelbschicht
K	weniger empfindliche Gelbschicht
L	höher empfindliche Gelbschicht
M	Schutzschicht

Erfindungsgemäß können die dargestellten Schichtaufbauten I und II an folgenden Stellen eingebaut werden:

Schichtaufbau	Emulsion U in Schicht	Schleierstabi- lisator in Schicht
N	B	C
N	E	F
N	I	K
A	E	F
A	G	H
A	L	M

Die angeführten Maßnahmen können in den Schichtaufbauten jeweils einzeln oder auch kombiniert zur Steuerung der Empfindlichkeiten der Teilfarbenschichten angewandt werden.

Weitere vorteilhafte Schichtaufbauten sind solche, bei denen ein Teilfarbenpaket nicht aus zwei sondern aus drei oder mehr zu gleichartigen Farben kuppelnden Teilschichten besteht oder andersartige alternierende Schichtenfolgen - als in Schichtaufbau A angegeben - vorkommen.

Weiterhin wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Materialien in vorteilhafter Weise zur Herstellung fotografischer Bilder durch Belichten und Entwickeln verwendet werden können. Insbesondere ist es vorteilhaft, die Entwicklungsbedingungen so zu wählen, daß wenigstens in gewissem Umfange eine physikalische Entwicklung möglich ist. Insbesondere sind die Materialien auch für eine Entwicklung bei einer Temperatur oberhalb von 30°C geeignet.

Die erfindungsgemäßen Materialien sind vorzugsweise farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien.

5 Üblicherweise enthalten die farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien je eine Silberhalogenidemulsions-schichten-Einheit für die Aufzeichnung von Licht jedes der drei Spektralbereiche Rot, Grün und Blau. Zu diesem Zweck sind die lichtempfindlichen Schichten in bekannter Weise durch geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe spektral sensibilisiert. Die blauempfindliche Silberhalo-
10 genidemulsionsschichten-Einheit muß nicht notwendigerweise einen Spektralsensibilisator enthalten, da für die Aufzeichnung von blauem Licht in vielen Fällen die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreicht.

15 Jede der genannten Silberhalogenidemulsionsschichten-Einheiten kann eine einzige Silberhalogenidemulsionsschicht oder in bekannter Weise, z.B. bei der sogenannten Doppelschichtanordnung, auch 2 oder auch mehr Silberhalogenidemulsionsschichten umfassen (DE-PS
20 1 121 470). Üblicherweise ist die rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten-Einheit dem Schichtträger näher angeordnet als die grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten-Einheit und diese wiederum näher als die blauempfindliche, wobei sich im all-
25 gemeinen zwischen den grünempfindlichen und den blauempfindlichen Schichten eine nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet. Es sind aber auch andere Anordnungen denkbar. Zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit ist in der Regel eine
30 nicht lichtempfindliche Zwischenschicht angeordnet,

die Mittel zur Unterbindung der Fehldiffusion von Entwickleroxidationsprodukten enthalten kann. Falls eine Silberhalogenidemulsionsschichten-Einheit mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten mit gleicher Spektral-empfindlichkeit enthält, können diese einander unmittelbar benachbart sein oder so angeordnet sein, daß sich zwischen ihnen eine oder mehrere lichtempfindliche Schicht mit anderer Spektralempfindlichkeit befindet (DE-OS 1 958 709, DE-OS 2 530 645, DE-OS 2 622 922, DE-OS 2 622 923).

Bei den den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten-Einheiten zugeordneten nichtdiffundierenden Farbkomponenten kann es sich prinzipiell um jede Art von nichtdiffundierenden Verbindungen handeln, aus denen bei geeigneter Behandlung (Entwicklung) Bildfarbstoffe mit den gewünschten spektralen und sensitometrischen Eigenschaften erzeugt werden können. Beispielsweise kann es sich hier um sogenannte farbbgebende Verbindungen handeln, die diffusionsfest in die Schichten eingelagert sind und aus denen bei der fotografischen Entwicklung diffundierende Bildfarbstoffe in Freiheit gesetzt und auf eine Bildempfangsschicht übertragen werden können. Vorzugsweise ist jedoch jeder der genannten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ein nichtdiffundierender Farbkuppler zugeordnet, der mit Farbentwickleroxidationsprodukten unter Bildung eines nichtdiffundierenden Farbstoffes zu reagieren vermag. Zweckmäßigerweise sind die nichtdiffundierenden Farbkuppler in der lichtempfindlichen Schicht selbst oder in enger Nachbarschaft hierzu untergebracht.

Die gegebenenfalls den zwei oder mehr Teilschichten gleicher Spektralempfindlichkeit zugeordneten Farbkuppler brauchen nicht notwendigerweise identisch zu sein. Sie sollen lediglich bei der Farbentwicklung die gleiche Farbe ergeben, normalerweise eine Farbe, die komplementär ist zu der Farbe des Lichtes, gegen das die lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten empfindlich sind. Den rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist folglich mindestens je ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel ein Kuppler vom Phenol- oder χ -Naphtholtyp. Die grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten enthalten mindestens je einen nichtdiffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes, wobei üblicherweise Farbkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons oder des Indazolons Verwendung finden. Die blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten schließlich enthalten mindestens je einen nichtdiffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes, in der Regel einen Farbkuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung. Farbkuppler dieser Arten sind in großer Zahl bekannt und in einer Vielzahl von Patentschriften beschrieben. Beispielhaft sei hier auf die Veröffentlichungen "Farbkuppler" von W. Pelz in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band III, Seite 111 (1961) und K. Venkataraman in "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. 4, 341 bis 387, Academic Press (1971), verwiesen.

Bei den Farbkupplern kann es sich sowohl um übliche 4-
Äquivalentkuppler handeln als auch um 2-Äquivalent-
kuppler, bei denen zur Farberzeugung eine geringere
5 Menge Silberhalogenid erforderlich ist. 2-Äquivalent-
kuppler leiten sich bekanntlich von den 4-Äquivalent-
kupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle
einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung
abgespalten wird. Zu den gemäß der vorliegenden Er-
findung verwendbaren 2-Äquivalentkupplern sind sowohl
10 solche zu rechnen, die praktisch farblos sind als auch
solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die
bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Far-
be des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird. Letztere
Kuppler können ebenfalls gemäß der Erfindung zusätz-
15 lich in den lichtempfindlichen Silberhalogenidemul-
sionsschichten vorhanden sein und dort als Masken-
kuppler zur Kompensierung der unerwünschten Neben-
schichten der Bildfarbstoffe dienen. Zu den 2-Äqui-
valentkupplern sind auch die bekannten Weißkuppler
20 zu rechnen, die jedoch bei Reaktion mit Farbentwick-
leroxidaionsprodukten keinen Farbstoff ergeben. Zu
den 2-Äquivalentkupplern sind ferner die bekannten
DIR-Kuppler zu rechnen, bei denen es sich um Kuppler
handelt, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren
25 Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbentwickler-
oxidaionsprodukten als diffundierender Entwicklungs-
inhibitor in Freiheit gesetzt wird.

Bei Bedarf können Farbkupplermischungen verwendet wer-
30 den, um einen gewünschten Farbton oder eine gewünschte
Reaktivität einzustellen. Beispielsweise können wasser-
lösliche Kuppler in Kombination mit hydrophoben wasser-

unlöslichen Kupplern verwendet werden.

Die Silberhalogenidemulsionen können sowohl durch einfachen Einlauf als auch durch Doppeleinlauf hergestellt werden. Geeignete Verfahren dieser Art sind beispielsweise in der britischen Patentschrift 1 027 146 und in der Veröffentlichung von E. Moisar und S. Wagner in "Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie", 67 (1963), Seiten 356 bis 359, beschrieben. Ebenso ist es möglich, durch Umlösung feinkröniger Ausgangsemulsionen in Gegenwart von Silberkomplexbildnern und in Gegenwart der erfindungsgemäßen Peptisationsmittel grobkörnigere Emulsionen herzustellen. Derartige Verfahren sind beispielsweise bekannt aus den US-Patentschriften 2 146 938, 3 206 313, 3 317 322 und der deutschen Auslegeschrift 1 207 791.

Erfindungsgemäß können sowohl Emulsionen mit enger als auch mit relativ breiter Korngrößenverteilung ausgefällt werden. Insbesondere können erfindungsgemäß sowohl homodisperse als auch heterodisperse Silberhalogenidemulsionen hergestellt werden.

Unter homodispersen Emulsionen versteht man dabei solche mit enger Korngrößenverteilung; vorzugsweise haben dabei wenigstens 95 % der Silberhalogenidkörner einen Durchmesser, der nicht mehr als 40 %, oder vorzugsweise nicht mehr als 20 %, vom mittleren Korndurchmesser abweicht. Die Silberhalogenidkörner können eine beliebige der bekannten Formen, z.B. kubisch, oktaedrisch oder auch eine tetradekaedrische Mischform aufweisen.

Unter heterodispersen Emulsionen sind insbesondere solche zu verstehen, bei denen mindestens 10 %, vorzugsweise aber mindestens 20 %, der Silberhalogenidkörner einen Durchmesser haben, der zumindest um 40 % vom mittleren Korndurchmesser abweicht. Die Silberhalogenidkörner derartiger Emulsionen haben im allgemeinen eine irreguläre Form.

Die Silberhalogenidemulsionen können zur Entfernung der wasserlöslichen Salze entweder nach Zugabe von Gelatine in bekannter Weise erstarrt, genudelt und gewässert werden oder auch mit einem Koagulierungs- mittel koaguliert und anschließend gewaschen werden, wie es beispielsweise aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 614 862 bekannt ist.

Die fotografischen Materialien können mit üblichen Farentwicklersubstanzen entwickelt werden, z.B. N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-methoxyethylanilin, 2-Amino-5-diethylaminotoluol, N-Butyl-N- ω -sulfoethyl-p-phenylendiamin, 2-Amino-5-(n-ethyl-N- β -methansulfonamidethyl-amino)-toluol, N-Ethyl-N- β -hydroxyethyl-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Amino-5-(N-ethyl-N- β -hydroxyethylamino)-toluol. Weitere brauchbare Farentwickler sind beispielsweise beschrieben in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3100 (1951).

Als Bindemittel für die fotografischen Schichten wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Dieses kann jedoch ganz oder teilweise durch andere natürliche oder syn-

thetische Bindemittel ersetzt werden.

Die Emulsionen, insbesondere des Typs L, können auch chemisch sensibilisiert werden, z.B. durch Zusatz schwefelhaltiger Verbindungen bei der chemischen Reifung, beispielsweise Allylisothiocyanat, Allylthioharnstoff und Natriumthiosulfat. Als chemische Sensibilisatoren können ferner auch Reduktionsmittel, z.B. die in den belgischen Patentschriften 493 464 oder 568 687, beschriebenen Zinnverbindungen, ferner Polyamine wie Diethylentriamin oder Aminomethylsulfinsäurederivate, z.B. gemäß der belgischen Patentschrift 547 323, verwendet werden. Geeignet als chemische Sensibilisatoren sind auch Edelmetalle bzw. Edelmetallverbindungen wie Gold, Platin, Palladium, Iridium, Ruthenium oder Rhodium. Es ist ferner möglich, die Emulsionen mit Polyalkylenoxidderivaten zu sensibilisieren, z.B. mit Polyethylenoxid eines Molekulargewichtes zwischen 1000 und 20 000, ferner mit Kondensationsprodukten von Alkylenoxiden und Alkoholen, aliphatischen Carbonsäuren, aliphatischen Aminen, aliphatischen Diaminen und Amiden.

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

Der optische Sensibilisator kann der die Emulsionen L und U enthaltenden Schichten insbesondere folgendermaßen zugesetzt werden:

- a) Zugabe zu der Emulsionsabmischung L und U;
- b) Zugabe zu den Einzelemulsionen L und U, dann Mischung;
- c) Zugabe nur zur Emulsion L, dann Mischung mit der unsensibilisierten Emulsion U.

5

Die Emulsionen können zusätzlich die üblichen Stabilisatoren enthalten, wie z.B. homöopolare oder salzartige Verbindungen des Quecksilbers mit aromatischen oder heterocyclischen Ringen wie Mercaptotriazole, einfache Quecksilbersalze, Sulfoniumquecksilberdoppelsalze und andere Quecksilberverbindungen. Als Stabilisatoren sind ferner geeignet Azaindene, vorzugsweise Tetra- oder Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. in dem Artikel von Birr, Z.Wiss.Phot. 47 (1952), 2 bis 58, beschrieben. Weitere geeignete Stabilisatoren sind u.a. heterocyclische Mercaptoverbindungen, z.B. Phenylmercaptotetrazol, quaternäre Benzthiazolderivate und Benzotriazol.

10

15

Die Schichten des fotografischen Materials können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Formaldehyd oder halogensubstituierten Aldehyden, die eine Carboxylgruppe enthalten, wie Mucobromsäure, Diketone, Methansulfonsäureester, Dialdehyden und dergleichen. Weiterhin können die fotografischen Schichten mit Härtern des Epoxidtyps, des heterocyclischen Ethylenimins oder des Acryloyltyps gehärtet werden. Weiterhin ist es auch möglich, die Schichten gemäß dem Verfahren der deutschen Offenlegungsschrift 2 218 009 zu härten, um farbfotografische Materialien zu erzielen, die nur eine Hochtemperaturverarbeitung geeignet sind. Es ist ferner möglich, die fotografi-

25

30

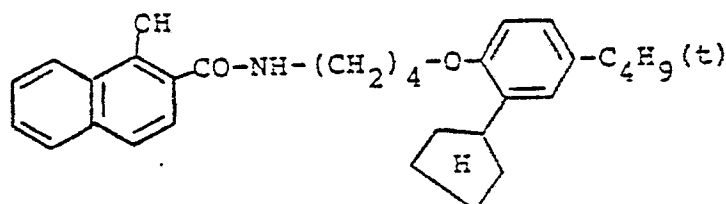
5 schen Schichten bzw. die farbfotografischen Mehrschichtenmaterialien mit Härtern der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten. Beispiele derartiger Härter sind Alkyl- oder Arylsulfonylgruppenhaltige Diazinderivate, Derivate von hydrierten Diazinen oder Triazinen, wie z.B. 1,3,5-Hexahydrotriazin, Fluor-substituierte Diazinderivate, wie z.B. Fluorpyrimidin, Ester von 2-substituierten 1,2-Dihydrochinolin- oder 1,2-Dihydroisochinolin-N-carbonsäuren. Brauchbar sind weiterhin Vinylsulfonsäurehärter, Carbodiimid- oder Carbamoylhärter, wie 10 z.B. in den deutschen Offenlegungsschriften 2 263 602, 2 225 230 und 1 808 685, der französischen Patentschrift 1 491 807, der deutschen Patentschrift 872 15 153 und der DDR-Patentschrift 7218, beschrieben. Weitere brauchbare Härter sind beispielsweise in der britischen Patentschrift 1 268 550 beschrieben.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Antischleiermittel bzw. Vorläuferverbindungen können gelöst, in Ölform 20 emulgiert oder vermahlen als Ölformfreie Dispergate eingesetzt werden. Die eingesetzte Menge an Antischleiermitteln bzw. Vorläuferverbindungen beträgt vorzugsweise 0,005 bis 0,50 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,01 und 0,20 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Silbernitratmengen von 25 Emulsion U und Emulsion L. Die die Antischleiermittel bzw. Vorläuferverbindungen enthaltende Schicht II kann zusätzlich weitere Bestandteile enthalten, z.B. Farbkuppler in gelöster, dispergierter oder emulgierter Form oder Netzmittel, Weichmacher usw.

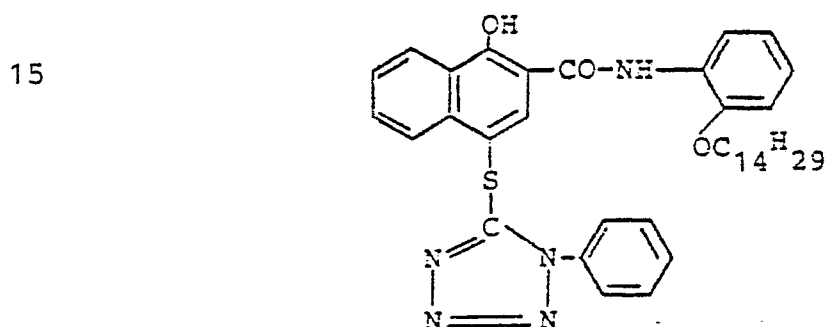
Beispiel 1

Zur Erläuterung der Erfindung wird ausgegangen von dem nachstehend beschriebenen Schichtaufbau. Hierzu werden die genannten Schichten in der angegebenen Reihenfolge auf einen transparenten Schichtträger aufgetragen. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

1. Eine weniger empfindliche rotempfindliche Schicht mit einer rotsensibilisierten Silberbromidioidemulsion (5 Mol-% AgI) aus 3,0 g AgNO₃ mit 790 mg eines Blaugrünkupplers der Formel

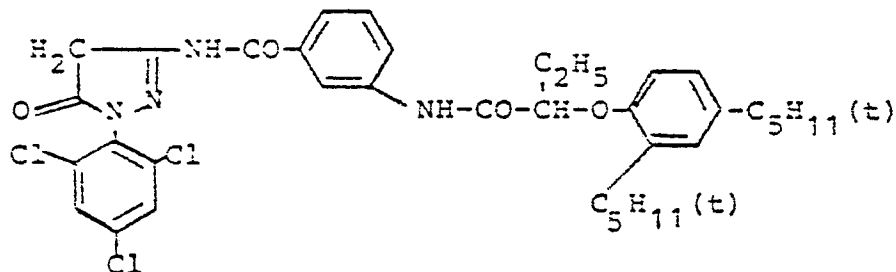


25 mg eines DIR-Kupplers der Formel



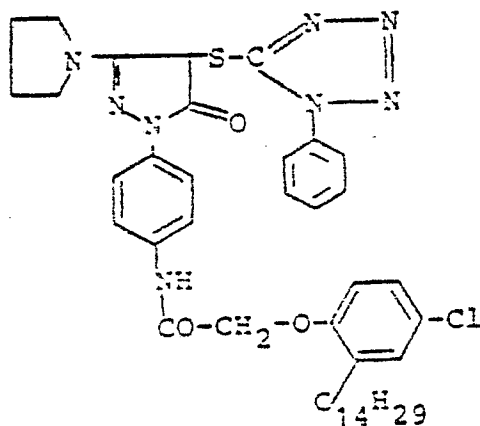
und 1,6 g Gelatine.

2. Eine Zwischenschicht aus 0,7 g Gelatine.
3. Eine weniger empfindliche grünempfindliche Schicht mit einem grünsensibilisierten Gemisch aus einer relativ empfindlichen Silberbromidioidemulsion (5 Mol-% AgI) aus 1,5 g AgNO_3 und einer relativ unempfindlichen Silberbromidioidemulsion aus 1,9 g AgNO_3 mit 600 mg eines Purpurkupplers der Formel

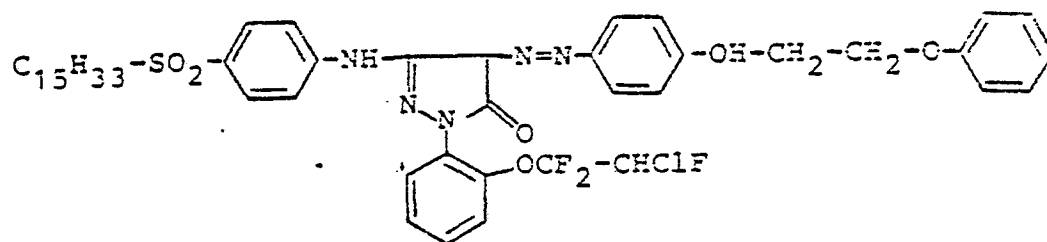


10

60 mg eines DIR-Kupplers der Formel

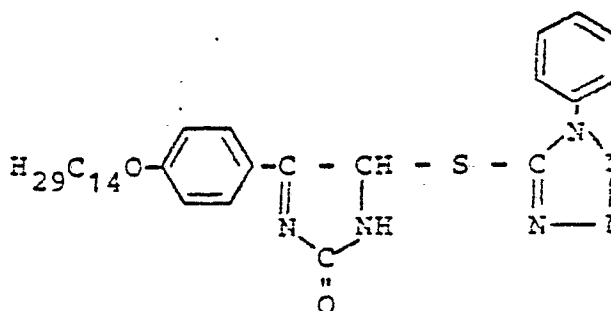


80 mg eines Maskenkupplers der Formel



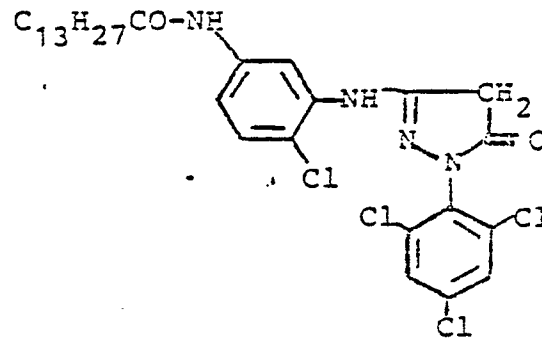
und 2,0 g Gelatine.

4. Eine Zwischenschicht mit 0,7 g Gelatine.
5. Eine hochempfindliche rotempfindliche Schicht mit einer rotsensibilisierten Silberbromidiodidemulsion (5 Mol-% AgI) aus 2,0 g AgNO₃ mit 250 mg des Blaugrünkupplers der Schicht 1 und 1,0 g Gelatine.
6. Eine Zwischenschicht mit 0,7 g Gelatine, feinstkörnigem Silberchlorid (durchschnittliche Korngröße < 0,1 μm) aus 0,34 g AgNO₃, und 76 mg eines DIR-Kupplers der Formel

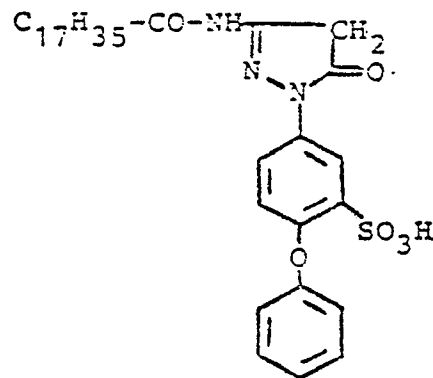


7. Eine hochempfindliche grünempfindliche Schicht mit einer grünsensibilisierten Silberbromidiodidemulsion (7 Mol-% AgI) aus 2,6 g AgNO₃ mit 170 mg

eines Purpurkupplers der Formel



37 mg eines Purpurkupplers der Formel



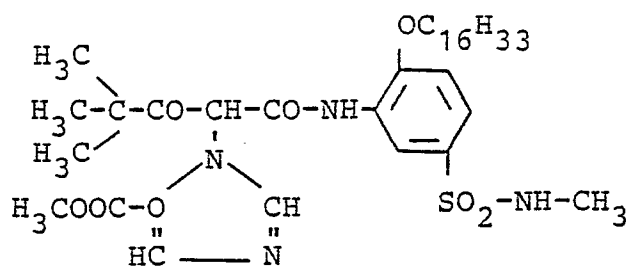
5 und 2,1 g Gelatine.

8. Eine Zwischenschicht mit 0,7 g Gelatine.

9. Eine Gelbfilterschicht mit kolloidalem Silber zur Erzeugung einer Gelbdichte von 0,8.

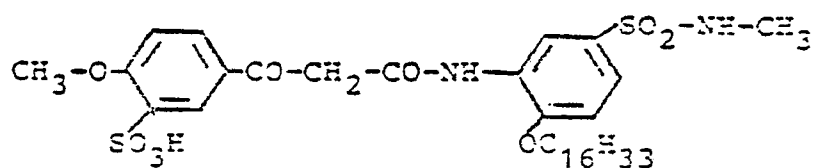
10. Eine weniger empfindliche blauempfindliche Schicht mit einem Gemisch aus einer relativ empfindlichen Silberbromidioidemulsion (5 Mol-% AgI) aus 0,5 g AgNO₃ und einer relativ unempfindlichen Silberbromidioidemulsion (3 Mol-% AgI) aus 0,5 g AgNO₃ mit 1,0 g eines Gelbkupplers der Formel

AG 1683-EP



und 2 g Gelatine.

- 5 11. Eine hochempfindliche blauempfindliche Schicht mit einer relativ hochempfindlichen Silberbromidioidid-emulsion (6 Mol-% AgI) aus 1,75 g AgNO₃ mit 0,6 g eines Gelbkupplers der Formel



- 10 und 2,0 g Gelatine, sowie gegebenenfalls mit den in Tabelle 3 angegebenen Zusätzen. Als Mikratemulsion wurde eine reine AgBr-Emulsion verwendet.

12. Eine Deckschicht aus 0,9 g Gelatine und gegebenenfalls den in Tabelle 3 angegebenen Zusätzen.

15 Als Beispiel für erfindungsgemäß verwendbares Anti-schleiermittel werden im folgenden die in Tabelle 6 angegebenen Verbindungen verwendet.

Die Entwicklung wird durchgeführt in einem Hochtemperaturverarbeitungsgang wie er in "The British Journal of Photography", 12, Seiten 597 und 598, (1974), beschrieben ist. Die Empfindlichkeit wird in den nachfolgenden
5 Beispielen in relativen Einheiten angegeben, gemessen bei 0,2 Dichteeinheiten über dem Schleier. Eine Verdoppelung des Wertes entspricht einer Verdoppelung der Empfindlichkeit.

γ_1 ist der Gradationsabschnitt der charakteristischen
10 Kurve, der vom Lichtempfindlichkeitspunkt ($D = 0,2$ über Schleier) bis zu einem um $0,8 \log I \cdot t$ -Einheiten höheren Belichtungswert geht. Der von diesem Endpunkt bis zu einem um weitere $0,8 \log I \cdot t$ -Einheiten höheren Belichtungswert gehende Abschnitt wird als γ_2 bezeichnet.
15

Die sensitometrischen Ergebnisse gehen aus Tabelle 6 hervor. Bei den in Tabelle 6 angegebenen Gelbschleierdichten handelt es sich um den in den Gelbschichten
10 und 11 bei der Entwicklung entstehenden "fotografischen Schleier", in welchem die "konstanten Gelbschleier" aus anderen Schichten, wie z.B. aus Gelbmasken, aus der Schichtunterlage usw. nicht enthalten sind. Diesen "fotografischen Gelbschleier" erhält man durch Subtraktion der Schleierdichte einer
20 nicht entwickelten aber gebleichten und fixierten Probe von der Schleierdichte einer Probe, die dem gesamten Verarbeitungsgang unterworfen wurde.
25

Um den erfindungsgemäß erzielbaren überraschenden Fortschritt zu verdeutlichen, wurde der oben beschriebene

Schichtaufbau wie folgt variiert. In zwei getrennt voneinander durchgeführten Versuchsreihen A und B wurden die aus Tabelle 3 ersichtlichen Zugaben zu der höher empfindlichen blauempfindlichen Schicht (Schicht 11) und der darüber angeordneten Deckschicht (Schicht 12) vorgenommen. Zugesetzt wurde die erfindungsgemäß zu verwendende Verbindung 1.1 sowie, als feinkörnige, vergleichsweise unempfindliche Silbersalzemulsion U eine Mikratemulsion mit einer mittleren Korngröße von 0,05 μ . Die Mikratemulsion wurde in bekannter Weise hergestellt gemäß W. Markocki, Korpuskularphotographie IV, 1963, Seite 165, mit der Abänderung, daß kein $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ verwendet wird.

Tabelle 6

AG 1683-EP

Versuchs- Nr.	Schicht 12		Schicht 11		Gelb- empfind- lichkeit	Gelb- schleier- dichte	Gelb- grada- tion γ_1/γ_2	α
	Verbindung mg/m ²	Verbindung 1.1 mg/m ²	Mikratemul- sion mg AgNO ₃ / m ²	Verbindung 1.1 mg/m ²				
Versuchs- reihe A								
A/1	-	-	-	-	1,00	0,17	0.80/0.76	5,88
A/2	-	-	300	-	1,55	0,24	0.79/0.74	6,46
A/3	1,0	-	-	-	0,97	0,11	0.82/0.75	8,82
A/4 (Erfindung)	1,0	-	300	-	1,51	0,17	0.84/0.72	8,89
Versuchs- reihe B								
B/1	0,6	-	-	-	1,00	0,13	0.79/0.78	7,69
B/2 (Erfindung)	0,6	-	40	-	1,15	0,14	0.80/0.74	8,20
B/3 (Erfindung)	0,6	-	80	-	1,48	0,15	0.80/0.74	9,87
B/4 (Erfindung)	0,6	-	160	-	1,78	0,16	0.81/0.75	11,13
B/5 (Erfindung)	0,6	-	320	-	2,00	0,18	0.83/0.75	11,11
B/6	-	0,6	160	0,6	1,02	0,14	0.81/0.77	7,20

Die Verbindungen 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.7, 1.8, 1.6 ergeben, in molar vergleichbarer Menge analog Verbindung 1.1 eingesetzt, Ergebnisse in vergleichbarer Größenordnung.

Erläuterungen zu Tabelle 6:

χ : Quotient aus Gelbempfindlichkeit und Gelbschleierdichte.

5 Aus Tabelle 6 ergibt sich, daß verglichen mit der Vergleichsprobe A/1, welche weder eine Mikratemulsion in Schicht 11 noch ein Antischleiermittel in Schicht 12 enthält, durch Zusatz einer Mikratemulsion alleine zwar die Empfindlichkeit erhöht wird, der Schleier aber in unvertretbarer Weise steigt (Versuchsnr. A/2). Weiterhin zeigt sich, daß durch Zusatz eines Antischleiermittels alleine in die Schicht 12 (Versuchsnr. A/3) zwar der Schleier gedrückt wird, aber, wie zu erwarten, keine Verbesserung der Empfindlichkeit erzielt wird. Demgegenüber ergibt sich bei gleichzeitigem Zusatz der 10 Mikratemulsion in Schicht 11 und des Antischleiermittels in Schicht 12 (Versuchsnr. A/4) überraschenderweise eine signifikante Erhöhung der Empfindlichkeit ohne daß der Schleier gegenüber der Vergleichsprobe zunimmt.

20 Die erfindungsgemäßen Versuchsnummern B/2 bis B/5 zeigen, wie erfindungsgemäß durch unterschiedliche Mengen an zugesetzter Mikratemulsion bei gleichbleibender Menge an Antischleiermittel die Empfindlichkeit/Schleierrelation variiert werden kann.

25 Der erfindungsgemäße Fortschritt ist umso überraschender, als durch gleichzeitigen Zusatz der Mikratemulsion und des Antischleiermittels in die Schicht 11 (Versuchsnr. B/6) keinerlei Verbesserung gegenüber der

Vergleichsprobe B/1 erreicht wird.

Beispiel 2

Der in Beispiel 1 beschriebene Schichtaufbau gemäß Versuchsnummer A/1 wird erfindungsgemäß modifiziert durch
5 Zusatz einer in Tabelle 7 angegebenen Vorläuferverbindung
für ein Antischleiermittel in Schicht 12 sowie einer Mikratemulsion in Schicht 11. Verbindung 2.1 wird dabei
als 1 %ige Lösung in Aceton eingebracht. Die zugesetzten
Mengen sowie die sensitometrischen Ergebnisse gehen aus
10 folgender Tabelle 7 hervor; Verarbeitung und Definition
der sensitometrischen Werte sind entsprechend Beispiel 1
vorgenommen.

Tabelle 7

AG 1683-EP

Versuchs- Nr.	Schicht 12		Schicht 11		Gelb- empfind- lichkeit	Gelb- schleier- dichte	Gelb- grada- tion β_1/β_2	
	Verbindung 2.1 mg/m ²	Verbindung 2.1 mg/m ²	Mikratemul- sion mg AgNO ₃ / m ²	Verbindung 2.1 mg/m ²				
A/1	-	-	-	-	1,00	0,17	0.80/0.76	5,88
C/1 (Erfindung)	2,0	300	-	-	1,48	0,15	0.82/0.73	9,87

- 43 -

Die Verbindungen 2.1 bis 2.8, 3.1 bis 3.9, 4.1 bis 4.3 und 5.1 bis 5.3 ergeben, in molar vergleichbarer Menge analog Verbindung 2.1 eingesetzt, Ergebnisse in vergleichbarer Größenordnung.

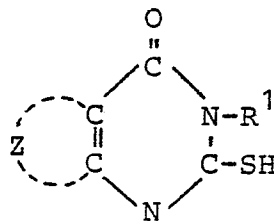
0040771

Aus Tabelle 7 folgt, daß auch bei Verwendung einer Vorläuferverbindung eine überraschende Verbesserung der Empfindlichkeitsschleierrelation erhalten wird.

Patentansprüche

- 1) Fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger, wenigstens einer Silberhalogenidemulsionsschicht I, die ein Emulsionsgemisch aus
5 wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht L und einer feinkörnigen, vergleichsweise lichtunempfindlichen Silbersalzemulsion U enthält, sowie wenigstens einer Schicht II, die entweder keine Silberhalogenidemulsion enthält oder nur
10 eine vergleichsweise unempfindliche Silberhalogenidemulsion, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Schicht II
- a) in wasserdurchlässiger Anordnung zu wenigstens einer Schicht I steht und
15 b) ein Antischleiermittel oder eine Vorläuferverbindung für ein Antischleiermittel enthält.
- 2) Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion U im wesentlichen eine Silberbromidemulsion ist und daß der mittlere Korndurchmesser der Emulsion U kleiner als $0,5/\mu$ ist.
20
- 3) Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht I näher am Schichtträger als die Schicht II angeordnet ist.

- 4) Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht II kein Silbersalz enthält.
- 5) Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Farbkuppler oder eine farbgebende Verbindung enthalten ist.
- 6) Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Antischleiermittel ein stickstoffhaltiger Heterocyclus ist der eine Mercaptogruppe und eine Carboxylgruppe enthält.
- 10 7) Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Antischleiermittel der folgenden allgemeinen Formel entspricht:



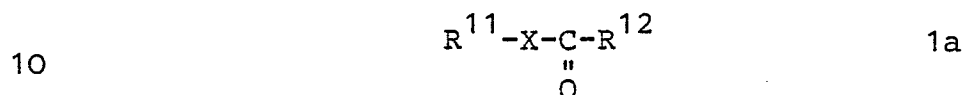
1)

worin bedeuten

- 15 R^1 Wasserstoff, eine gesättigte oder olefinisch ungesättigte aliphatische Gruppe oder Aryl;
- Z die zur Vervollständigung eines annellierten carbocyclischen oder heterocyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringes erforderlichen Ringglieder, wobei ein annellierter Ring weitere Sub-
- 20 stituenten tragen kann mit der Maßgabe, daß entweder der annellierte Ring, eine an diesem Ring befindliche aliphatische oder aromatische Gruppe oder der Substituent R^1 mindestens eine Carboxylgruppe trägt.
- 25

8) Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Vorläuferverbindung in fotografischen Ma-
terialien diffusionsfest eingelagert werden kann
und unter den Bedingungen der fotografischen Ent-
wicklung ein diffusionsfähiges Antischleiermittel
5 freisetzt.

9) Material nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
daß die Vorläuferverbindung der folgenden allge-
meinen Formel entspricht:



worin bedeuten

- R^{11} einen gegebenenfalls substituierten hetero-
cyclischen Ring, an den weitere Ringe konden-
siert sein können;
- 15 X ein Schwefelatom oder eine einfache chemische
Bindung zu dem Stickstoffatom eines hetero-
cyclischen Ringes,
- R^{12} Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aroxy, Cycloalkoxy, ei-
nen Rest $X-R^{11}$ oder den Rest $-\text{[CH}_2\text{]}_n\text{-CO-X-R}^{11}$,
20 wobei diese Substituenten ihrerseits substi-
tuiert sein können oder nicht
- n ganze Zahl.

10) Verwendung des Materials nach Anspruch 1 zur Her-
stellung fotografischer Bilder durch Belichtung
und Entwicklung des Materials.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0040771

Nummer der Anmeldung

EP 81103744.9

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ¹)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DE - A - 1 936 231</u> (KODAK) * Seiten 1-4; Formel auf Seite 25; Patentanspruch 1* --	1-10	G 03 C 1/34
A	<u>DE - A - 1 472 881</u> (KODAK) * Patentansprüche * --	1-10	
A	<u>DE - A - 1 447 796</u> (FERRANIA) * Gesamt; insbesondere Seiten 1-6; Patentansprüche * ----	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ¹)
			G 03 C
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 05-08-1981	Prüfer SALTEN