

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **82102303.3**

Int. Cl.³: **G 03 C 7/20**

Anmeldetag: **20.03.82**

Priorität: **01.04.81 DE 3113009**

Anmelder: **AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

Veröffentlichungstag der Anmeldung: **13.10.82**
Patentblatt 82/41

Erfinder: **Meyer, Rudolf, Dr., Carl-Rumpff-Strasse 25,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)**
Erfinder: **Matejec, Reinhart, Hegelstrasse 25,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)**
Erfinder: **Lapp, Otto, Dr., Lortzingstrasse 1,
D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)**

Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB IT**

Fotografisches Aufzeichnungsmaterial.

In einem fotografischen Aufzeichnungsmaterial liegt eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, die relativ dünn ist und eine hohe Packungsdichte aufweist, zwischen farbkupplerhaltigen Schichten, die entweder kein Silberhalogenid enthalten oder die Silberhalogenid enthalten, welches relativ lichtunempfindlich ist.

EP 0 062 202 A1

AGFA-GEVAERT
AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung

D 5090 Leverkusen 1
Bundesrepublik Deutschland
Zb/bc/c

Fotografisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Aufzeichnungs-
material mit mehreren Silberhalogenidemulsionsschich-
ten, welches eingelagerte Farbkuppler enthält. Wenig-
stens eine Silberhalogenidemulsionsschicht liegt zwi-
5 schen farbkupplerhaltigen Schichten, welche kein licht-
empfindliches Silberhalogenid enthalten oder die Silber-
halogenid enthalten, welches vergleichsweise lichtun-
empfindlich ist. Die Erfindung betrifft weiterhin
ein Verfahren zur Herstellung fotografischer Bilder
10 durch bildmäßige Belichtung und Entwicklung des
erfindungsgemäßen Materials.

Es ist bekannt, zur Herstellung farbiger fotografi-
scher Bilder Aufzeichnungsmaterialien zu verwenden,
die auf einem Schichtträger je eine rotempfindliche,
15 eine grüempfindliche und eine blauempfindliche Sil-
berhalogenidemulsionsschicht tragen, wobei jede der
genannten Silberhalogenidemulsionsschichten nicht-
diffundierende Farbkuppler enthält zur Erzeugung des
blaugrünen, des purpurnen und des gelben Teilfarben-
bildes und wobei jeweils die Farbe des erzeugten Teil-
20 farbenbildes zur Spektralempfindlichkeit der Silber-
halogenidemulsionsschicht komplementär ist. Gebräuch-

- liche farbfotografische Materialien enthalten ferner weitere Schichten wie beispielsweise eine Gelbfilter-
schicht zwischen der obenliegenden blauempfindlichen
Silberhalogenidemulsionsschicht und der darunterlie-
5 genden grünempfindlichen Silberhalogenidemulsions-
schicht sowie eine Lichthofschutzschicht zwischen dem
Träger und der untersten Silberhalogenidemulsions-
schicht. Weiterhin können zusätzliche Gelatinezwischen-
schichten und Deckschichten vorgesehen sein.
- 10 Es ist weiter bekannt, zur Herstellung farbfotografi-
scher Bilder solche Aufzeichnungsmaterialien zu ver-
wenden, bei denen zur Erzeugung eines oder mehrerer
der drei verschiedenen Teilfarbenbilder mindestens
je zwei Silberhalogenidemulsionsschichten vorgesehen
15 sind. So besteht nach der GB-PS 818 687 die unterste
lichtempfindliche farbbildende Schichteinheit eines
farbfotografischen Mehrschichtenmaterials aus zwei
für Licht des gleichen Spektralbereiches sensibili-
sierten, Silberhalogenid und Farbkuppler enthaltenden
20 Teilschichten, von denen die obere die größere Em-
pfindlichkeit aufweist.

- Aus der DT-PS 1 121 470 ist die Verwendung von der-
artigen Doppelschichten unterschiedlicher Empfind-
lichkeit bekannt, wovon die empfindlichere bei der
25 Farbentwicklung die geringere Farbdichte ergibt.
Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit, die Empfind-
lichkeit zu erhöhen, ohne gleichzeitig die Körnig-
keit nachteilig zu beeinflussen. Verwiesen wird wei-
terhin auf die US-PS 4 173 479 und die darin ange-
30 gebene Literatur.

Die gestiegenen Anforderungen an fotografische Aufzeichnungsmaterialien erfordern ein Material, welches bei hoher Empfindlichkeit eine gute Schärfe und Körnigkeit aufweist. Aus der US-PS 4 040 829 (Deutsche Offenlegungsschrift 2 524 835) ist bekannt, zur Verbesserung der Schärfe farbfotografischer Bilder Farbkuppler und Silberhalogenid in unterschiedliche Schichten des Aufzeichnungsmaterials einzubringen. Hierbei wird die Dicke der Silberhalogenidemulsionsschicht reduziert und ein Farbkuppler mit einem eingeschränkten Diffusionsvermögen verwendet. Die Verwendung von Farbkupplern mit eingeschränktem Diffusionsvermögen ist auch aus der US-PS 2 546 400 bekannt.

Aus der Deutschen Auslegeschrift 1 002 626 (GB-PS 818 233) ist bekannt, daß man bei farbfotografischen Materialien eine verbesserte Farbtrennung dadurch erhält, daß man zwischen benachbarte farbkupplerhaltige Emulsionsschichten eine Gelatineschicht anordnet, die einen Farbkuppler enthält. Derartige farbkupplerhaltige Gelatineschichten können oberhalb und unterhalb der zugeordneten Silberhalogenidemulsionsschicht angeordnet sein. Aus der Deutschen Offenlegungsschrift 2 650 715 (US-PS 4 186 011) ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einer Silberhalogenidemulsionsschicht bekannt, die in 2 oder mehr Teilschichten unterschiedlicher Empfindlichkeit aufgeteilt ist. Unmittelbar über der empfindlicheren Silberhalogenidemulsionsschicht ist eine farbkupplerhaltige Binde mittelschicht angeordnet, die kein Silberhalogenid enthält. Die zuletzt angegebene Farbkuppler-Schicht

- weist eine hohe Konzentration an Farbkupplern auf und kann sehr dünn gehalten werden. Aus der US-PS 2 350 380 sind farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien mit einer Silberhalogenidemulsionsschicht bekannt, zu welcher we-
- 5 nigstens eine weitere Schicht benachbart ist, die eine farbgebende Verbindung enthält. Diese Schicht ist bevorzugt $1,5\mu$ bis $5,0\mu$ stark. Die Silberhalogenidemulsionsschicht weist im allgemeinen eine Stärke zwischen $2,0$ und $6,0\mu$ auf.
- 10 Es ist weiterhin bekannt, in fotografischen Aufzeichnungsmaterialien Schichten zu verwenden, in denen ein relativ kleines Gelatine/Silber-Verhältnis vorliegt. Aus der US-PS 3 372 030 ist z.B. ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial bekannt, bei
- 15 dem die einzelnen Schichten im allgemeinen nicht dicker als 4μ sind und bei dem das Verhältnis Gelatine/Silber bei etwa 1 liegt. Bei diesem Material sind die Farbkuppler in die Silberhalogenidemulsionsschicht eingelagert, um eine möglichst große Nähe
- 20 zwischen den Silberhalogenidkörnern und den Farbkupplern zu gewährleisten. Aus der GB-PS 531 243 sind ebenfalls Materialien mit einem relativ kleinen Gelatine/Silberhalogenid-Verhältnis bekannt, welche aber keine Farbkuppler enthalten.
- 25 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes fotografisches Material bereitzustellen, welches insbesondere bei höherer Empfindlichkeit eine verbesserte Schärfe und Farbkörnigkeit aufweist.

Es wurde nun ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht E gefunden, die von farbkupplerhaltigen Schichten K umgeben ist. Erfindungsgemäß ist
5 über und unter der Schicht E mindestens eine farbkupplerhaltige Schicht K angeordnet, wobei diese farbkupplerhaltigen Schichten in wasserdurchlässiger Beziehung zu der Schicht E stehen und kein Silberhalogenid enthalten oder wobei in diesen farbkupplerhaltigen Schichten
10 nur vergleichsweise unempfindliches Silberhalogenid enthalten ist. Die Schicht E ist relativ dünn und weist eine relativ hohe Silberhalogenidpackungsdichte auf. Unter der Silberhalogenidpackungsdichte wird das Verhältnis des in einer Schicht enthaltenen Silbers (berechnet als
15 Gramm Silbernitrat) zum Trockenschichtvolumen dieser Schicht (berechnet in cm^3) verstanden.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Schicht E höchstens $1,5\mu$ dick und weist eine Packungsdichte von wenigstens 1,0 auf. Das Bindemittel/Silber-Verhältnis beträgt in dieser Ausführungsform maximal
20 0,4. Das Bindemittel/Silber-Verhältnis ist definiert als der Quotient aus dem Bindemittel, z.B. Gelatine, in Gramm und dem enthaltenen Silber, berechnet als Gramm Silbernitrat.

25 Die farbkupplerhaltigen Schichten K enthalten im allgemeinen neben dem Farbkuppler ein Bindemittel, bevorzugt Gelatine. In einer Schicht K können gegebenenfalls verschiedene Farbkuppler enthalten sein. In einer Schicht K, die oberhalb der Silberhalogenidemulsionsschicht E liegt, können die gleichen Farbkuppler
30

vorliegen wie in der Schicht K, die unterhalb der Schicht E liegt. Es ist aber auch möglich, in den oberhalb und unterhalb der Silberhalogenidemulsionsschicht E liegenden zugeordneten farbkupplerhaltigen Schichten K unterschiedliche Farbkuppler zu verwenden, die unter den Bedingungen der Entwicklung bei der Reaktion mit dem oxidierten Farbentwickler eine gleiche Farbe, eine ähnliche Farbe oder eine ganz andere Farbe ergeben. Letzteres ist z.B. dann angebracht, wenn nur schwarz-weiße Farbstoffbilder erzeugt werden sollen.

Wie bereits angegeben, enthalten die farbkupplerhaltigen Schichten K kein Silberhalogenid oder nur Silberhalogenid vergleichsweise geringer Empfindlichkeit. Wird Silberhalogenid vergleichsweise geringer Empfindlichkeit verwendet kann dieses AgCl, AgBr und AgI sowie Gemische davon enthalten. Vorzugsweise wird eine unsensibilisierte Silberhalogenidemulsion mit mindestens 20 Mol-% Silberchlorid verwendet. Es werden insbesondere solche Silberhalogenidemulsionen bevorzugt, deren Silberhalogenidkörner einen mittleren Korndurchmesser von weniger als $0,5\mu\text{m}$ aufweisen. Hierin sind eingeschlossen Silberhalogenidemulsionen, die unter der Bezeichnung Mikratemulsion oder Lippman-Emulsion bekannt sind und einen mittleren Korndurchmesser von weniger als $0,1\mu\text{m}$ haben. Derartige Emulsionen sind relativ sehr wenig lichtempfindlich. Vorzugsweise ist die Empfindlichkeit dieser Silberhalogenidemulsionen für blaues Licht wenigstens um den Faktor 50 geringer als diejenige der bildaufzeichnenden blauempfindlichen Schicht.

- Mit einer derartigen Silberhalogenidemulsion vergleichsweise geringer Empfindlichkeit soll kein Bild aufgezeichnet werden. Eine derartige Emulsion kann aber eine günstige Wirkung auf die benachbarten bild-
5 aufzeichnenden Schichten ausüben. Derartige vergleichsweise unempfindliche Silberhalogenidemulsionen können zusätzlich zum lichtempfindlichen Silberhalogenid auch in den Silberhalogenidemulsionsschichten E enthalten sein.
- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Silberhalogenidemulsionsschicht E keinen Farbkuppler auf, hat eine Dicke von vorzugsweise höchstens $2,0\mu$, insbesondere höchstens $1,2\mu$ und ein wie oben definiertes Bindemittel/Silber-Verhältnis von vorzugsweise
15 höchstens 0,4, insbesondere höchstens 0,2. Die Packungsdichte liegt hierbei vorzugsweise bei wenigstens 1,5 und insbesondere bei wenigstens 2,0.
- In einer anderen bevorzugten Ausführungsform liegt auch in der Silberhalogenidemulsionsschicht E wenigstens
20 ein Farbkuppler vor. Dieser ist aber im allgemeinen nicht so reaktiv wie der reaktivste Farbkuppler in den zugeordneten Schichten K. Ein Maß für die Reaktivität ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Kupplung des Farbkupplers mit dem Oxidationsprodukt des

Farbentwicklers. Derartige Geschwindigkeitskonstanten lassen sich in bekannter Weise messen, hingewiesen sei beispielsweise auf die Veröffentlichung von J. Eggers in den "Mitteilungen aus den Forschungs-
5 laboratorien der Agfa", Leverkusen-München, Band III, 1961, Seite 81 ff. Vorzugsweise ist die Geschwindigkeitskonstante der Kupplungsreaktion der in den farbkupplerhaltigen Schichten K enthaltenen Farbkuppler wenigstens um den Faktor 2, insbesondere um den Faktor
10 5 größer als die entsprechende Größe der in der Silberhalogenidemulsionsschicht E enthaltenen Farbkuppler. Auch in dieser Ausführungsform liegt in der Silberhalogenidemulsionsschicht E eine hohe Packungsdichte vor. Im allgemeinen liegen in dieser Ausführungsform
15 auf 1 Gramm Silberhalogenid in der Emulsionsschicht E 0,5 Gramm Kuppler in der Schicht E vor. Bei Verwendung üblicher Farbkuppler und üblicher hydrophiler Bindemittel liegen in dieser Ausführungsform die Silberhalogenidpackungsdichten in der Schicht
20 E vorzugsweise bei wenigstens 0,7, insbesondere bei wenigstens 0,9. In dieser Ausführungsform weist die Silberhalogenidemulsionsschicht eine Maximaldicke von höchstens $3,5\mu$, vorzugsweise höchstens $2,8\mu$ auf und hat ein Bindemittel/Silberverhältnis von maximal
25 0,4, insbesondere maximal 0,2. Die farbkupplerhaltigen Schichten K weisen in dieser Ausführungsform eine Maximaldicke von vorzugsweise höchstens $3,0\mu$ auf, vorzugsweise von maximal $2,5\mu$. Die Angaben bezüglich der Dicke der Schichten beziehen sich hierbei auf den

Trockenzustand. Zur Erzielung möglichst geringer Trockenschichtdicken überschreitet das Gewichtsverhältnis von Ballaststoffen zu Farbkupplern in der farbkupplerhaltigen Schichten K den Wert 1 im Trockenzustand
5 im allgemeinen nicht. Als Ballaststoff wird hier die Summe von Bindemitteln, Ölbildnern, Weichmachern und sonstigen Zusätzen bezeichnet.

Die Dicke der Kupplerschichten wird zweckmäßigerweise so bemessen, daß das bei der Farbentwicklung aus der
10 Emulsionsschicht E austretende Farbentwickler-Oxidationsprodukt auch noch bei der Maximalfarbdichte in diesen Kupplerschichten vollständig abgefangen wird, ohne daß einerseits nennenswerte Mengen des
Entwickleroxidationsprodukts in andersfarbig kuppelnde
15 Nachbar-Schichtelemente übertreten, und ohne daß andererseits bei der Maximalfarbdichte zu große Mengen an nicht in Farbstoff umgesetzte Kuppler übrig bleiben.

Sowohl in den Emulsionsschichten E als auch in den Kupplerschichten K können auch Gemische von verschiedenen Farbkupplern sowie Maskenkuppler, DIR-Kuppler
20 und dergleichen vorhanden sein.

Die farbkupplerhaltigen Schichten K sind der Silberhalogenidschicht E so zugeordnet, daß unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung die aus der
25 Schicht E austretenden Oxidationsprodukte des Farbentwicklers in den Schichten K praktisch vollständig mit den dort vorhandenen Farbkupplern reagieren. Aus

diesem Grunde stehen die farbkupplerhaltigen Schichten K mit der Silberhalogenidemulsionsschicht E in "wasserdurchlässiger Beziehung". In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Schichten K der Silberhalogenidemulsionsschicht E deshalb direkt benachbart, 5 obwohl es auch möglich ist, zwischen der Schicht E und den Schichten K Zwischenschichten, beispielsweise aus Gelatine, anzuordnen.

Üblicherweise enthalten die farbfotografischen Aufzeichnungensmaterialien je eine Silberhalogenidemulsionsschichten-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 Silberhalogenidemulsionsschichten-Einheit muß nicht notwendigerweise einen Spektralsensibilisator enthalten, da für die Aufzeichnung von blauem Licht in vielen Fällen die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreicht. 10 15 20

Jede der genannten Silberhalogenidemulsionsschicht-Einheiten kann eine einzige Silberhalogenidemulsionsschicht oder in bekannter Weise, z.B. bei der sogenannten Doppelschichtanordnung, auch 2 oder auch mehr 25 Silberhalogenidemulsionsschichten umfassen. Farb-

fotografische Aufzeichnungsmaterialien mit Doppelschichten für die verschiedenen Spektralbereiche sind beispielsweise aus den US-Patentschriften 3 663 228 und 3 849 138 bekannt. Hierbei weisen
5 jeweils die oberen der beiden für Licht des gleichen Spektralbereiches empfindlichen Teilschichten die höhere Empfindlichkeit auf.

Ein weiterer geeigneter Schichtaufbau mit Doppelschichten ist aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 530 645
10 (US 4 184 876) bekannt. Hierbei sind die jeweils gleich empfindlichen rot- und grünempfindlichen Schichten zusammengefaßt. Üblicherweise ist die rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten-Einheit dem Schichtträger näher angeordnet als die grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten-Einheit und diese wieder
15 rum näher als die blauempfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen den grünempfindlichen und den blauempfindlichen Schichten eine nicht-lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet. Es sind aber auch andere
20 Anordnungen denkbar. Zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit ist in der Regel eine nicht-lichtempfindliche Zwischenschicht angeordnet, die Mittel zur Unterbindung der Fehldiffusion von Entwickleroxida-
tionsprodukten enthalten kann.

25 Bevorzugte Anordnungen der Schichten E und K zueinander werden in den Figuren 1 bis 5 erläutert.

In Fig. 1 ist die Silberhalogenidemulsionsschicht E 1 eingeschlossen von 2 farbkupplerhaltigen Schichten

K 1 und K 2. Gemäß Fig. 2 wird die Silberhalogenidemulsionsschicht E in 2 Teilschichten E 21 und E 22 verschieden hoher Lichtempfindlichkeit aber gleicher Spektralempfindlichkeit aufgespalten. Die Silberhalogenidemulsionsschichten werden von den Farbkupplerschichten K 21 und K 22 bzw. K 22 und K 23 eingeschlossen. Gemäß Fig. 3 ist es auch möglich, die Silberhalogenidemulsionsschicht E in die direkt nebeneinanderliegenden Teilschichten E 31 bis E 33 aufzuspalten, wobei beispielsweise in den Schichten E 33 und E 31 relativ kleine Silberhalogenidkörner und in der Schicht E 32 relativ grobe Silberhalogenidkörner enthalten sein können. Die farbkupplerhaltigen Schichten K 31 und K 32 umfassen das Emulsionsschichtenpaket. Gemäß Fig. 4 ist es auch möglich, auf beiden Seiten der Silberhalogenidemulsionsschicht E 40 mehrere farbkupplerhaltige Schichten anzuordnen (K 41 bis K 44). Fig. 5 zeigt einen unsymmetrischen Aufbau, bei dem die Silberhalogenidemulsionsschicht E 50 auf der einen Seite durch die farbkupplerhaltige Schicht K 53 und auf der anderen Seite durch die farbkupplerhaltigen Schichten K 52 und K 51 eingeschlossen wird.

Bei den den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten-Einheiten zugeordneten nichtdiffundierenden Farbkupplern kann es sich prinzipiell um jede Art von nichtdiffundierenden Verbindungen handeln, aus denen bei geeigneter Behandlung (Entwicklung) Bildfarbstoffe mit den gewünschten spektralen und sensi-

- tometrischen Eigenschaften erzeugt werden können.
Unter den einer Silberhalogenidemulsionsschicht zugeordneten Farbkupplern werden diejenigen verstanden, die unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung mit dem in der jeweiligen Silberhalogenidemulsionsschicht entstandenen Entwickleroxida-
5 tionsschicht reaktionsprodukt reagieren. Bei dem erfindungsgemäßen Aufbau sind dies also die in der Emulsionsschicht E und in den zugeordneten Schichten K enthaltenen Farbkuppler.
- 10 Vorzugsweise ist jeder der genannten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ein nicht-diffundierender Farbkuppler zugeordnet, der mit Farbreakt-
wickleroxida-
tionsprodukten unter Bildung eines nicht-diffundierenden Farbstoffes zu reagieren vermag.
- 15 Die einer oder gegebenenfalls mehreren Teilschichten gleicher Spektralempfindlichkeit zugeordneten Farbkuppler brauchen nicht notwendigerweise identisch zu sein. Sie sollen im allgemeinen lediglich bei der Farbreakt-
entwicklung die gleiche Farbe ergeben, normalerweise
20 eine Farbe, die komplementär ist zu der Farbe des Lichtes, gegen das die zugeordneten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten empfindlich sind.
Den rottempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist folglich mindestens je ein nicht-diffundieren-
25 der Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel ein Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp. Den grünempfindli-

- chen Silberhalogenidemulsionsschichten ist mindestens je ein nicht-diffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes zugeordnet, wobei üblicherweise Farbkuppler vom Typ des
- 5 5-Pyrazolons oder des Indazolons Verwendung finden. Den blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist mindestens je ein nicht-diffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel ein Farbkuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung. Für spezielle Zwecke
- 10 können aber auch andere Zuordnungen vorgenommen werden. Farbkuppler dieser Art sind in großer Zahl bekannt und in einer Vielzahl von Patentschriften beschrieben. Beispielfhaft 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.
- 15
- 20 Bei den Farbkupplern kann es sich sowohl um übliche 4-Äquivalentkuppler handeln als auch um 2-Äquivalentkuppler, bei denen zur Farberzeugung eine geringere Menge Silberhalogenid erforderlich ist. 2-Äquivalentkuppler leiten sich bekanntlich von den 4-Äquivalent-
- 25 kupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den gemäß der vorliegenden Erfindung verwendbaren 2-Äquivalentkupplern sind sowohl solche zu rechnen, die praktisch farblos sind als auch

solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird. Letztere Kuppler können ebenfalls gemäß der Erfindung zusätzlich in den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten vorhanden sein und dort als Maskenkuppler zur Kompensierung der unerwünschten Nebenschichten der Bildfarbstoffe dienen. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind auch die bekannten Weißkuppler zu rechnen, die jedoch bei Reaktion mit Farberwickleroxida-
10 tionenprodukten 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
15 Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farberwickleroxida-
tionenprodukten als diffundierender Entwicklungsinhibitor in Freiheit gesetzt wird.

Bei Bedarf können Farbkupplermischungen verwendet werden, um einen gewünschten Farbton oder eine gewünschte
20 Reaktivität einzustellen. Beispielsweise können wasserlösliche Kuppler in Kombination mit hydrophoben wasserunlöslichen Kupplern verwendet werden.

Die Silberhalogenidemulsionen können sowohl durch einfachen Einlauf als auch durch Doppeleinlauf hergestellt
25 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 feinkörniger Ausgangsemulsionen in Gegenwart von Silberkomplexbildnern und in Gegenwart geeigneter 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 Auslegungsschrift 1 207 791.

Erfindungsgemäß können sowohl Emulsionen mit enger als auch mit relativ breiter Korngrößenverteilung verwendet werden, z.B. sowohl homodisperse als auch heterodisperse Silberhalogenidemulsionen.

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 Silberhalogenid-

körner einen Durchmesser haben, der zumindest um 40 % vom mittleren Korndurchmesser abweicht. Die Silberhalogenidkörner derartiger Emulsionen haben im allgemeinen eine irreguläre Form.

- 5 Die Silberhalogenidkörner in der Schicht E weisen vorzugsweise eine Größe von maximal 1,5 μ auf. Ihre Mindestgröße liegt im allgemeinen bei ca. 0,1 μ .

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

- 15 Die fotografischen Materialien können mit üblichen Far Rentwicklersubstanzen 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 -sulfo-butyl-p-phenylendiamin, 2-Amino-
20 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 Far Rentwickler sind beispielsweise beschrieben
25 in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3100 (1951).

Als Bindemittel für die Schichten wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teil-

weise durch andere natürliche oder synthetische Bindemittel ersetzt werden.

Die Emulsionen, 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 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.

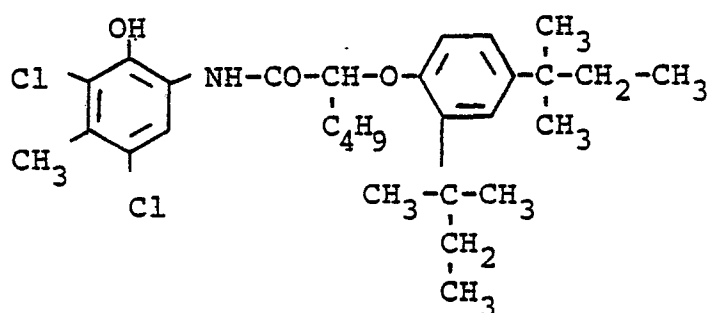
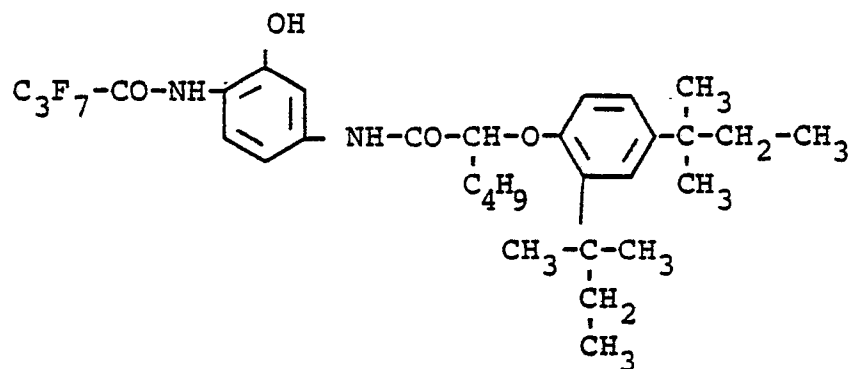
Die Emulsionen können zusätzlich die üblichen Stabilisatoren enthalten, wie z.B. homöopolare oder salzartige Verbindungen des Quecksilbers mit aromatischen
5 oder heterocyclischen Ringen wie Mercaptotriazole, einfache Quecksilbersalze, Sulfoniumquecksilberdoppelsalze und andere Quecksilberverbindungen. Als Stabilisatoren sind vor allem geeignet Azaindene, vorzugsweise Tetra- oder Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit
10 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. Phenylmercaptotetra-
15 zol, quaternäre Benzthiazolderivate und Benzotriazol.

Die Schichten des fotografischen Materials können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Formaldehyd oder halogensubstituierten Aldehyden, die eine Carboxylgruppe enthalten, wie Mucobromsäure, Di-
20 ketonen, 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
25 dem Verfahren der deutschen Offenlegungsschrift 2 218 009 zu härten, um farbfotografische Materialien zu erzielen, die für eine Hochtemperaturverarbeitung ge-

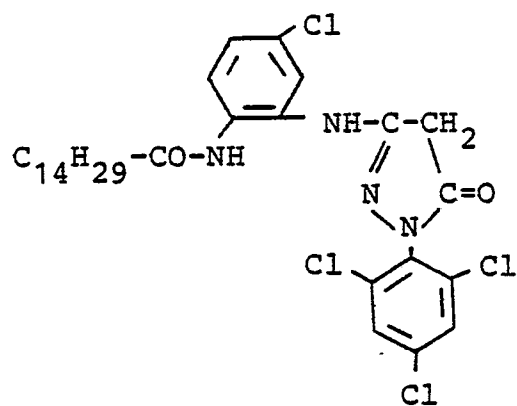
eignet sind. Es ist ferner möglich, die fotografischen Schichten bzw. die farbfotografischen Mehrschichtenmaterialien mit Härtern der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten. Beispiele derartiger Härter sind Alkyl- oder Arylsulfonylgruppenhaltige Diazinderivate, Derivate von hydrierten 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 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 872 153 und der DDR-Patentschrift 7218, beschrieben. Weitere brauchbare Härter sind beispielsweise in der britischen Patentschrift 1 268 550 beschrieben.

Beispiele

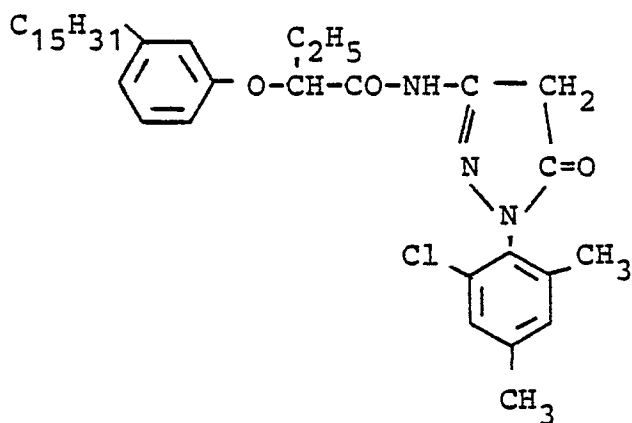
In den im folgenden beschriebenen Beispielen werden folgende Farbkuppler verwendet:

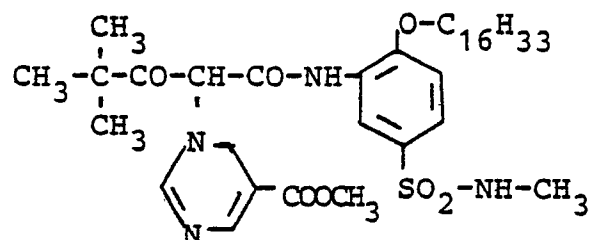
Farbkuppler Nr. 1Farbkuppler Nr. 2

Farbkuppler Nr. 3



Farbkuppler Nr. 4



Farbkuppler Nr. 5

In den folgenden Beispielen werden Schichtaufbauten beschrieben. Die Mengenangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, jeweils auf 1 m² des verwendeten Schichtträgers. Für den Silberauftrag werden
 5 die entsprechenden Mengen an Silbernitrat angegeben. Die Schichtdicken beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf den getrockneten Aufbau.

Beispiel 1

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

Farbkupplerhaltige Schicht K 1

- 5 Die Schicht enthält 800 mg des Farbkupplers Nr. 1, emulgiert mit insgesamt 320 mg an Ölbildnern. In der Schicht sind weiterhin 160 mg Gelatine als Bindemittel enthalten. Der zur Herstellung der Schicht verwendeten Gießlösung waren geringe Mengen an Polystyrolsulfonsäure
10 und ein Netzmittel beigelegt worden.

Emulsionsschicht E

- Diese Schicht enthält 2140 mg einer Silberbromidjodid-emulsion (6 Mol-% Silberjodid), wobei die mittlere Korngröße der Silberhalogenidkörner $0,8\mu$ beträgt.
15 Die Silberhalogenidemulsion ist rot sensibilisiert und mit einem Tetraazainden stabilisiert. In der Emulsionsschicht E sind weiterhin 530 mg des Farbkupplers Nr. 2, emulgiert mit insgesamt 215 mg Ölbildner, sowie 460 mg Gelatine als Bindemittel ent-
20 halten. Die Schicht enthält weiterhin geringe Anteile an Polystyrolsulfonsäure sowie ein Netzmittel.

Farbkupplerhaltige Schicht K 2

Diese Schicht entspricht vollständig der oben angegebenen Schicht K 1.

Die einzelnen Schichten wurden gleichzeitig mit einer sogenannten Kaskadenanordnung vergossen. Die Schichtdicken nach der Trocknung betragen:

Schicht 1	1,3 μ
5 Schicht 2	1,6 μ
Schicht 3	1,3 μ

Das Material wurde in üblicher Weise gehärtet und gemäß "The British Journal of Photography", 12, 1974, Seiten 597 bis 598, einer Colornegativ-Verarbeitung
10 unterworfen.

Zum Vergleich wurde ein Material hergestellt, welches die gleichen Substanzen in den gleichen Konzentrationen wie das erfindungsgemäße Material enthielt, wobei aber die für die Herstellung der einzelnen Schichten verwendeten Gießlösungen vor dem Auftrag auf den Schichtträger
15 vermischt wurden, so daß insgesamt nur eine einzige Schicht aufgetragen wurde. Dieses Material wurde in der gleichen Weise weiterverarbeitet wie das erfindungsgemäße. Es wurden die aus der folgenden Tabelle 1 ersichtlichen Werte erhalten:
20

Tabelle 1

Material	Körnigkeit ($\bar{\sigma}_D \times 10^2$) bei Dichte D					Empfindlichkeit	D _{max}
	D= 0,5	D= 1,0	D= 1,5	D= 2,0	D=2,5		
Erfindung	5,3	6,5	6,0	5,6	5,0	25,8	2,58
Vergleich	5,5	8,9	10,2	11,0	11,8	26,3	2,87

Eine Steigerung der Empfindlichkeit um 3 Einheiten entspricht einer Verdoppelung der Empfindlichkeit. Zur Definition und Bestimmung der Körnigkeit wird verwiesen auf Ullmanns Enzyklopädie der technischen
5 Chemie, 4. Auflage, 1979, Seiten 412 ff.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß mit dem erfindungsgemäßen Material eine deutlich verbesserte Körnigkeit bei praktisch gleicher Empfindlichkeit erhalten wird.

Beispiel 2

- 10 Auf einen Schichtträger werden folgende Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen:

Farbkupplerhaltige Schicht K 1

- Diese Schicht enthält 600 mg des Farbkupplers Nr. 3, der mit insgesamt 240 Ölbildner emulgiert ist. Die
15 Schicht enthält weiterhin 120 mg Gelatine sowie geringe Mengen Polystyrolsulfonsäure und Netzmittel.

Farbkupplerhaltige Schicht K 2

- Diese Schicht entspricht der oben angegebenen Schicht K 1 mit der Ausnahme, daß anstelle des Farbkupplers
20 Nr. 3 450 mg des langsameren Purpurkupplers Nr. 4 verwendet werden.

Emulsionsschicht E

Diese Schicht enthält 1500 mg einer Silberbromidjodid-
emulsion (8 Mol-% Jodid), wobei die mittlere Korngröße
der Silberhalogenidkörner $0,7\mu$ beträgt. Die Silberhalo-
5 genidkörner sind grün sensibilisiert und mit einem
Tetraazainden stabilisiert. Die Schicht E enthält
weiterhin 500 mg des langsamen Purpurkupplers Nr. 4,
200 mg Ölbildner für den Farbkuppler sowie ins-
gesamt 470 mg Gelatine als Bindemittel.

10 Farbkupplerhaltige Schicht K 3

Diese Schicht enthält 800 mg des Farbkupplers Nr. 3,
emulgiert mit insgesamt 320 mg Ölbildner. Die Schicht
enthält weiterhin 160 mg Gelatine als Bindemittel so-
wie geringe Mengen an Polystyrolsulfonsäure und an
15 Netzmittel.

Der Schichtaufbau wird mit einem üblichen Netzmittel
gehärtet. Nach der Trocknung weisen die Schichten
folgende Schichtdicken auf:

	K 1:	1,0 μ
20	K 2:	0,9 μ
	E :	1,1 μ
	K 3:	1,3 μ

Zum Vergleich wird ein Material hergestellt, welches die gleichen Substanzen in den gleichen Mengen wie das erfindungsgemäße Material enthält, wobei aber die Gießlösungen für die Herstellung der einzelnen
5 Schichten vor dem Verguß auf dem Schichtträger vermischt wurden, so daß insgesamt nur eine Schicht vorliegt.

Die Materialien wurden bildmäßig belichtet und einer Umkehrverarbeitung unterworfen. Bei der Umkehrverarbeitung
10 wird das Material in folgenden Bädern behandelt:

Bad	Zeit (min)	Temperatur (°C)
Erstentwickler	6	38°C
15 Wässerung	2	"
Verschleierungsbad	2	"
Farbentwickler	6	"
Conditioner	10	"
Bleichbad	6	"
20 Fixierbad	4	"
Wässerung	2	"

Hierbei werden im wesentlichen die Badzusammensetzungen verwendet, die beschrieben sind im Manual for Processing Kodak Ektachrome Films Using Process E-7, Eastman Kodak
25 Company, 1977.

Es werden folgende Werte erhalten:

Tabelle 2

Material	Körnigkeit ($\sigma_D \times 10^2$) bei Dichte D					Empfindlichkeit	$D_{\max}$
	D= 0,5	D= 1,0	D= 1,5	D= 2,0	D=2,5		
Erfindung	3,8	4,2	3,8	3,6	3,5	23,8	2,85
Vergleich	4,0	5,8	7,0	7,5	7,8	24,0	3,2

Aus der Tabelle geht hervor, daß mit dem erfindungsgemäßen Aufbau eine deutliche Verbesserung der Körnigkeit erreicht wird.

Beispiel 3

- 5 Auf einen Schichtträger werden gemäß Fig. 6 folgende Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen:

1. Schwarznudelschicht

Diese Schicht enthält 1800 mg Gelatine und 400 mg Ag (= 618 mg AgNO_3) pro m^2 .

- 10 2. Farbkupplerhaltige Schicht K (bq) 1

Diese Schicht enthält 1300 mg des Farbkupplers Nr. 1 emulgiert in insgesamt 500 mg eines Ölbildners. Die Schicht enthält weiterhin 260 mg Gelatine als Binde-

mittel sowie geringe Mengen an Polystyrolsulfonsäure und ein Netzmittel. Die Dicke der trockenen Schicht beträgt 2,1 μ .

3. Silberhalogenidemulsionsschicht E (bg)

- 5 Diese Schicht enthält 2500 mg einer Silberbromidjodid-emulsion (6 Mol-% Silberjodid, mittlere Korngröße 0,8 μ), welche rot sensibilisiert ist und mit einem Azainden stabilisiert ist. Die Schicht enthält weiterhin 640 mg des Farbkupplers Nr. 2, emulgiert in 250 mg Ölbildner.
- 10 Insgesamt sind in dieser Schicht 550 mg Gelatine als Bindemittel enthalten. Weiterhin befinden sich in dieser Schicht 80 mg einer Rotmaske und 40 mg eines DIR-Kupplers. Die Dicke der Schicht beträgt 2,1 μ .

4. Farbkupplerhaltige Schicht K (bg) 2

- 15 Diese Schicht enthält 800 mg des Farbkupplers Nr. 1, emulgiert mit insgesamt 300 Ölbildner. Die Schicht enthält weiterhin 160 mg Gelatine als Bindemittel sowie geringe Mengen an Polystyrolsulfonsäure und Netzmittel. Die Schichtdicke beträgt 1,3 μ .

20 5. Farbkupplerhaltige Schicht K (pp) 1

- Diese Schicht enthält 1000 mg des schnellen Purpurkupplers Nr. 3, emulgiert in 500 mg Ölbildner. In der Schicht sind weiterhin 250 mg Gelatine sowie geringe Mengen an Polystyrolsulfonsäure und ein Netzmittel enthalten. Die Schichtdicke beträgt 1,8 μ .
- 25

6. Silberhalogenidemulsionsschicht E (pp)

Diese Schicht enthält 1700 mg einer Silberbromidjodid-
emulsion mit 8 Mol-% Silberjodid und einer mittleren
Korngröße von 0,7 μ , welche grün sensibilisiert und
5 mit einem Azainden stabilisiert ist. Die Schicht ent-
hält weiterhin 540 mg des relativ langsamen Purpur-
kupplers Nr. 4, 270 mg Ölbildner sowie 100 mg einer
Gelbmaske und 60 mg eines DIR-Kupplers. Insgesamt
sind in der Schicht 520 mg Gelatine als Bindemittel
10 enthalten. Die Schichtdicke beträgt 1,6 μ .

7. Farbkupplerhaltige Schicht K (pp) 2

Diese Schicht entspricht in Zusammensetzung und Stärke
der unter 5. angegebenen Schicht K (pp) 1.

8. Filtergelbschicht F

15 Diese Schicht enthält kolloidales Silber mit einer hin-
ter einem Blaufilter gemessenen Gelbdichte von $D = 0,8$.
Trockenschichtdicke 0,6 μ .

9. Farbkupplerhaltige Schicht K (gb) 1

Diese Schicht enthält 800 mg des Gelbkupplers Nr. 5.

welcher ohne Ölbildner mit 300 mg Gelatine emulgiert ist. Die Schicht enthält weiterhin geringe Mengen an Polystyrolsulfonsäure und an Netzmitteln. Die Schichtdicke beträgt $1,1\mu$.

5 10. Silberhalogenidemulsionsschicht E (gb)

Diese Schicht enthält 1800 mg einer Silberbromidjodidemulsion mit 2 Mol-% Silberjodid und einer mittleren Korngröße von $1,0\mu$, die spektral blau sensibilisiert und mit einem Azainden stabilisiert ist. Weiterhin
10 enthält diese Schicht 800 mg des in Schicht 9 angegebenen Gelbkupplers, der ohne Ölbildner emulgiert ist sowie insgesamt 650 mg Gelatine. Die Schichtdicke beträgt $1,8\mu$.

11. Farbkupplerhaltige Schicht K (gb) 2

15 Diese Schicht entspricht in Stärke und Zusammensetzung der unter 9. angegebenen Schicht K (gb) 1.

12. Gelatine-Schutzschicht von $0,5\mu$ Trockenschichtdicke

Das beschriebene Material wird in üblicher Weise gehärtet.

20 Zum Vergleich wird wie in den Beispielen 1 und 2 ein Material hergestellt, bei dem die Gießlösungen der Teilschichten eines jeden Farbelementes (bg = blaugrün; pp = purpur und gb = gelb) jeweils im Mengenverhältnis der beim erfindungsgemäßen Material ver-
25 gossenen Naßaufträge abgemischt werden. Es werden also die Gießlösungen vermischt, die bei dem erfin-

dungsgemäßen Aufbau zur Herstellung folgender Teilschichten verwendet wurden:

- a) die Gießlösungen für die unter 2. bis 4. angegebenen Schichten;
- 5 b) die Gießlösungen für die unter 5. bis 7. angegebenen Schichten und
- c) die Gießlösungen für die unter 9. bis 11. angegebenen Schichten.

Die so erhaltenen Mischungen der Gießlösungen werden
10 beim Vergleichsmaterial mit Naßaufträgen gegossen, welche jeweils der Summe der Teilschichtnaßaufträge des jeweiligen Farbelementes im erfindungsgemäßen Material entsprechen. Analog dem erfindungsgemäßen Material wird zwischen dem Schichtträger und dem
15 Blaugrünelement die beim erfindungsgemäßen Material angegebene Schwarznudelschicht angeordnet und zwischen dem Purpurelement und dem Gelbelement die beim erfindungsgemäßen Material angegebene Filtergelbschicht. Da die Naßaufträge gleich sind, liegen im
20 Vergleichsmaterial bezogen auf die Oberflächeneinheit die gleichen Mengen der im erfindungsgemäßen Material verwendeten Substanzen vor. Die gesamte Schichtdicke im Vergleichsmaterial hat den gleichen Wert wie bei dem oben angegebenen erfindungsgemäßen
25 Schichtaufbau. Das Vergleichsmaterial wird ebenso wie das erfindungsgemäße Material gehärtet.

Beide Materialien werden bildmäßig mit weißem Licht belichtet und der in Beispiel 1 angegebenen Negativ-Verarbeitung unterworfen. Es werden folgende Daten erhalten:

5 Tabelle 3

Material	Körnigkeit ($\sigma_D \times 10^2$) bei Dichte D				Empfindlichkeit	D _{max}			
	D= 0,5		D= 1,0						
	pp	bg	pp	bg		pp	bg		
Erfindung	2,5	3,2	2,8	3,2	2,0	2,6	1,5 1,9	24,1 24,0	2,5 2,2
10 Vergleich	2,6	3,3	3,8	3,4	2,8	3,0	2,5 2,6	24,5 24,3	2,8 2,4

Aus der Tabelle geht wiederum die deutliche Verbesserung der Körnigkeit beim erfindungsgemäßen Material hervor. Die Körnigkeit des gelben Teilfarbenbildes konnte unberücksichtigt bleiben, da ein gelbes Farbkorn visuell wenig ins Gewicht fällt. Infolgedessen könnten bei dem in diesen Beispiel genannten Aufbau auch konventionelle Gelbschichten oder Gelbschichtpakete verwendet werden.

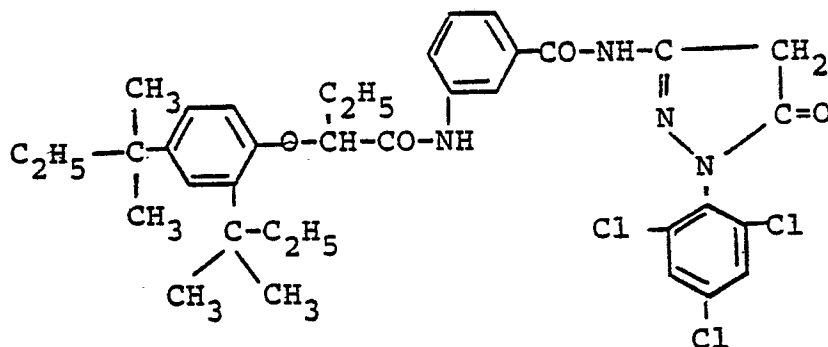
Beispiel 4

20 In diesem Beispiel enthält die Silberhalogenidemulsionsschicht keinen Farbkuppler. Auf einen Schichtträger werden folgende Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen:

1. Farbkupplerhaltige Schicht K 1

25 Diese Schicht enthält 360 mg des folgenden Purpur-

kupplers Nr. 3 und 140 mg des folgenden Purpurkupplers



Die Schicht enthält 1,49 g Gelatine und ist 1,6 μ dick.

2. Silberhalogenidemulsionsschicht E

- 5 Diese Schicht enthält eine Emulsion aus kubischen Silberbromidkörnern. Die Silberhalogenidkörner haben eine mittlere Korngröße von 0,8 μ und sind mit einem Azainden stabilisiert. Der Silberauftrag beträgt 3,8 g und der Gelatineauftrag 0,5 g. Das Gelatine/Silbernitrat-Verhältnis beträgt ca. 0,132. Die Schichtdicke beträgt 1,04 μ .
- 10

3. Farbkupplerhaltige Schicht K 2

Diese Schicht entspricht in der Zusammensetzung und im Auftrag der Schicht K 1.

- 15 Die in der Beschreibung definierte Silberhalogenidpackungsdichte P beträgt 3,65, das Kuppler/Silbernitratverhältnis 0,265.

Zum Vergleich wird ein Aufbau hergestellt, bei dem wie in den Vergleichsaufbauten der Beispiele 1 bis 3 die Gießlösungen der einzelnen Teilschichten vor dem Verguß gemischt wurden. Der Vergleichsaufbau enthält
5 also die gleichen Substanzen in der gleichen Menge wie das erfindungsgemäße Material und weist die gleiche Gesamtdicke, nämlich 4,24 μ , auf.

Beide Materialien werden dem in Beispiel 1 angegebenen Negativ-Verarbeitungsgang unterworfen. Der Verlauf der
10 Körnigkeit im erfindungsgemäßen Material und im Vergleichsmaterial zeigt, daß beim erfindungsgemäßen Material die Körnigkeit bei einer höheren Dichte überraschend zurückgeht, während bei dem Vergleichsaufbau die Körnigkeit auch bei hohen Dichten ansteigt.

Patentansprüche

- 1) Fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenid-emulsionsschicht E, die von zugeordneten farbkupplerhaltigen Schichten eingeschlossen ist, dadurch gekennzeichnet, daß über der Schicht E wenigstens eine farbkupplerhaltige Schicht und unter der Schicht E wenigstens eine farbkupplerhaltige Schicht angeordnet ist, wobei diese der Schicht E zugeordneten Schichten kein lichtempfindliches Silberhalogenid enthalten oder nur Silberhalogenid vergleichsweise geringer Empfindlichkeit und wobei die Schicht E relativ dünn ist und eine hohe Packungsdichte aufweist.
- 2) Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht E höchstens $1,5\mu$ dick ist und ihre Packungsdichte wenigstens 1,0 und das Bindemittel/Silber-Verhältnis höchstens 0,4 beträgt.
- 3) Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbkuppler in den zugeordneten Schichten bei der Kupplung im wesentlichen die gleiche Farbe ergeben.

- 5 4) Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Schicht E keinen Farbkuppler enthält, höchstens $2,0\mu$ dick ist und ein Bindemittel/Silber-Verhältnis von höchstens 0,4 aufweist.
- 5) Material nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht E höchstens $1,2\mu$ dick ist und ein Bindemittel/Silber-Verhältnis von höchstens 0,2 aufweist.
- 10 6) Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in wenigstens einer Silberhalogenidemulsions-schicht E ein Farbkuppler enthalten ist.
- 15 7) Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in wenigstens einer Silberhalogenidemulsions-schicht E ein Farbkuppler enthalten ist, der langsamer kuppelt als die Kuppler in den zugeordneten farbkupplerhaltigen Schichten.
- 20 8) Material nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Geschwindigkeitskonstante der Kupplungs-reaktion mit dem Oxidationsprodukt einer p-Phenylendiaminentwicklerverbindung bei den Kupplern der zugeordneten farbkupplerhaltigen Schichten wenigstens doppelt so groß ist wie bei dem in der Silberhalogenidemulsionsschicht E enthal-
- 25 tenen Kuppler.
- 9) Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß alle Kuppler diffusionsfest eingelagert sind.

- 10) Verfahren zur Herstellung fotografischer Bilder durch bildmäßige Belichtung des im Anspruch 1 angegebenen Materials und Entwicklung mit einer p-Phenylendiaminentwicklerverbindung.

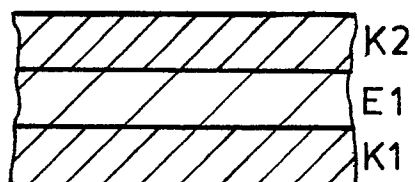


FIG. 1

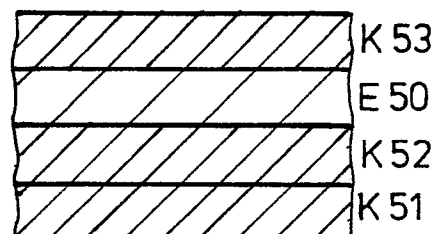


FIG. 5

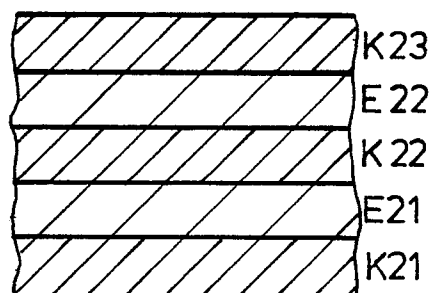


FIG. 2

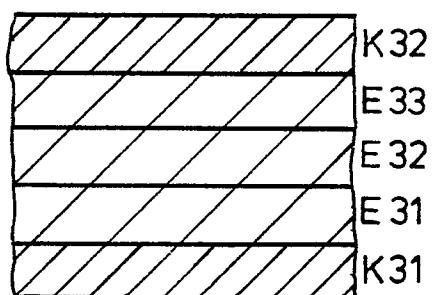


FIG. 3

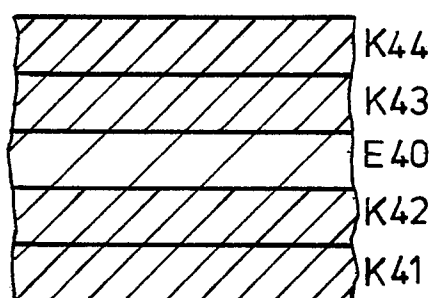


FIG. 4

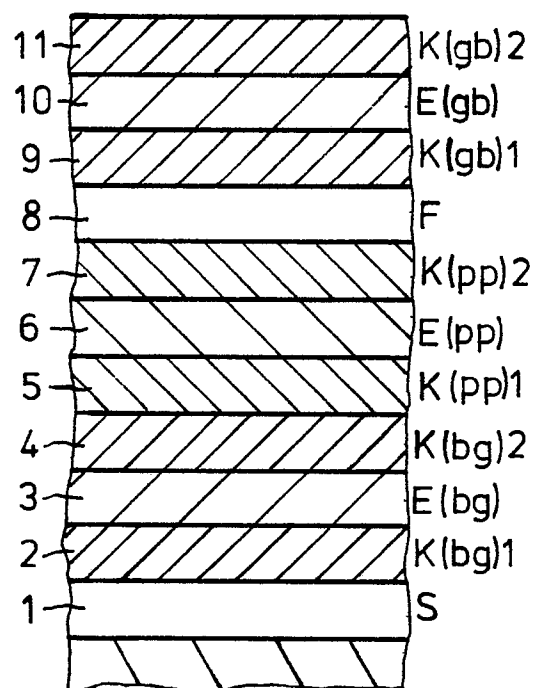


FIG. 6



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
0062202
EP 82102303.3

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D, A	<u>DE - A1 - 2 704 797 (AGFA)</u> * Ansprüche 1-4; Seite 8, Zeile 8 - Seite 11, Zeile 25; Seite 17, Zeilen 1-29; Seite 18, Zeile 29 - Seite 19, Zeile 5; Seite 20, Zeilen 1-17; Seite 23, Zeilen 12-14 * & US-A-4 173 479 --	1-10	G 03 C 7/20
D, A	<u>DE - A1 - 2 650 715 (AGFA)</u> * Anspruch 1; Seite 9, Zeile 14 - Seite 14, Zeile 26; Seite 18, Zeilen 19-21 * ----	1-6, 9, 10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) G 03 C
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		& Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 07-07-1982	Prüfer SCHÄFER