

⑬



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer: **0 141 128**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
20.04.88

⑤①

Int. Cl.4: **G 03 C 7/26**

②①

Anmeldenummer: **84110240.3**

②②

Anmeldetag: **29.08.84**

⑤④

Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.

③⑩

Priorität: **10.09.83 DE 3332688**

⑦③

Patentinhaber: **Agfa-Gevaert AG, Patentabteilung,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

④③

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.05.85 Patentblatt 85/20

⑦②

Erfinder: **Kampfer, Helmut, Dr., Roggendorfstrasse 63,
D-5000 Köln 80 (DE)**
Erfinder: **Langen, Hans, Dr., Weidengarten 16,
D-5300 Bonn (DE)**
Erfinder: **Ranz, Erwin, Dr., Euckenstrasse 1,
D-5090 Leverkusen (DE)**

④⑤

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.04.88 Patentblatt 88/16

⑧④

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

⑤⑥

Entgegenhaltungen:
DE - A - 1 935 310
DE - A - 2 336 721
FR - A - 1 445 324
FR - A - 2 218 579

**Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.**

EP 0 141 128 B1

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

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit verbesserter Schleierbeständigkeit, welches wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens eine Schicht, die kolloidales Silber enthält, aufweist.

Fotografische Materialien, insbesondere farbfotografische Mehrschichtenmaterialien, unterliegen während der Lagerung einer Reihe von nachteiligen Veränderungen, unter denen der Verlust an Empfindlichkeit und der Anstieg des Schleiers besonders ins Gewicht fallen. Diese Mängel treten besonders leicht auf, wenn im Material Schichten enthalten sind, die kolloidales Silber als lichtabsorbierendes Medium enthalten. Solche Schichten werden beispielsweise als Silberfiltergelbschicht (nach Carey Lea) zur Absorption unerwünschten blauen Lichtes zwischen dem blauempfindlichen und den grün- und rot empfindlichen Schichten angeordnet. Weiterhin kann unter die lichtempfindlichen Schichten eine graues, schwarzes oder blaues kolloidales Silber enthaltende Antihalationsschicht angebracht werden, um die Rückstreuung von Licht in die lichtempfindlichen Schichten und damit eine Schärferverschlechterung zu verhindern.

Der Vorteil von Silber als lichtabsorbierendes Medium gegenüber organischen Farbstoffen für Filterschichten besteht in der Regel darin, dass eine gleiche Absorptionswirkung mit wesentlich dünneren Schichten erzielt werden kann. Andererseits kann eine kolloidales Silber enthaltende Schicht die fotografischen Eigenschaften der benachbarten lichtempfindlichen Teilschichten nachteilig beeinflussen. Dieses kann sich insbesondere bei der Lagerung durch erhöhten Schleier und Empfindlichkeitsverlust bemerkbar machen.

Zur Herabsetzung dieses Schleiers ist bekannt, Antischleiermittel (Antifoggants) den betreffenden Emulsionsschichten oder den kolloidales Silber enthaltenden Filterschichten zuzufügen. Brauchbare Antischleiermittel sind vor allem heterocyclische Verbindungen, wie Benzimidazole, Benzotriazole und heterocyclische Mercaptoverbindungen, insbesondere 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol und dessen 1-Amidophenyl- sowie 1-Ureidophenyl-derivate.

Gemäss der DE-OS 1 547 694 und der US 3 397 987 soll durch Zusatz von Mercaptotetrazolen zu Silberhalogenidemulsionen, insbesondere zu verschleierte Silberhalogenidemulsionen, der Schleier bei Mischungen aus verschleierten und unverschleierten Emulsionen verhindert werden. Gemäss der DE-OS 1 942 883 und der US 3 708 303 soll die Punktqualität (Dot Quality) bei kontrastreichen Silberhalogenidemulsionen, die zu mindestens 50% aus Chlorid bestehen, durch Verwendung von Amidophenylmercaptotetrazolen verbessert werden, die z.B. einer lichtempfindlichen Emulsionsschicht oder einer zu dieser benachbart angeordneten Schicht einverleibt werden können. Bei diesen Aufzeichnungsmaterialien handelt es sich nicht um farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien, sondern um Schwarzweiss-Materialien die mit ganz speziellen Entwicklern (Lith-Entwicklern) zu entwickeln sind. Aus der US 3 695 881 ist ein Verfahren zur

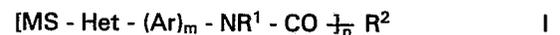
Herstellung von Bildern bekannt, bei dem Jodidionen aus einer silberjodidhaltigen Emulsion die Löslichkeit einer anderen Emulsion, die mit einem Phenylmercaptotetrazol behandelt wurde, erhöht. Gemäss der DE-OS 2 437 353 und der GB 1 471 554 sollen Verunreinigungen durch Silber bei der Entwicklung von Schwarzweiss Materialien durch Entwicklung in Gegenwart von Amidophenylmercaptotetrazolen vermieden werden. Aus der DE-OS 2 336 721 und der US 3 945 829 ist bekannt, heterocyclische Mercaptoverbindungen in einer kolloidales Silber enthaltenden Schicht zur Verminderung des Schleiers zu verwenden. Gemäss der EP 0 080 631 sollen Ureidophenylmercaptotetrazole den Schleier bei fotografischen Materialien unterdrücken, ohne die Bleichbarkeit zu beeinträchtigen. Sie können z.B. in eine lichtempfindliche Schicht, eine kolloidales Silber enthaltende Schicht oder in eine Hilfsschicht eingebracht werden.

Aus diversen Patentschriften (DE 2 163 546, US 3 715 208, US 3 705 802) und anderen ist bekannt, Mercaptoverbindungen als Bleichinhibitoren bei der Herstellung von Silbertonspuren zu verwenden.

Obwohl sich unter den vorgeschlagenen Verbindungen, insbesondere unter den Mercaptotetrazol-derivaten, Antischleiermittel mit ausgezeichneter Wirkung befinden, haftet ihnen in der Regel der schwerwiegende Nachteil an, dass sie die fotografische Empfindlichkeit mehr oder weniger stark herabsetzen, dass sie die Bleichung des entwickelten Silbers während der Verarbeitung behindern können oder dass sie durch Diffusion in lichtempfindliche Nachbarschichten dort zu nachteiligen Veränderungen der fotografischen Eigenschaften beitragen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein verbessertes farbfotografisches Material mit wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer kolloidales Silber enthaltenden Schicht anzugeben, das diese Nachteile, insbesondere die Herabsetzung der fotografischen Empfindlichkeit, nicht in dem bekannten Mass aufweist.

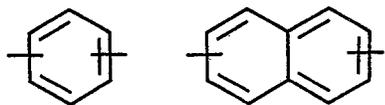
Es wurde nun ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens einer Schicht, die kolloidales Silber enthält und wenigstens einer zwischen diesen Schichten angeordneten silberfreien Schicht gefunden. Erfindungsgemäss enthält das Material in der silberfreien Schicht wenigstens ein Antischleiermittel folgender Formel



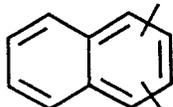
worin bedeuten:

- R¹ Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen Rest mit 1 bis 6 C-Atomen
 R² einen n-wertigen gegebenenfalls substituierten aliphatischen Rest mit 4 bis 17 C-Atomen, wenn n für 1 steht und mit 2 bis 17 C-Atomen, wenn n für 2 steht
 m 0 oder 1
 n 1 oder 2
 M Wasserstoff, Alkalimetallatom oder eine Ammoniumgruppe

Ar einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten aromatischen Rest, insbesondere Phenylen und Naphthylen, z.B.

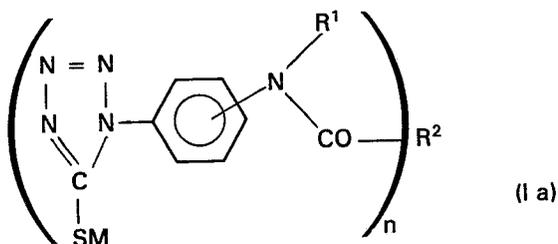


oder



Het einen zweiwertigen heterocyclischen Rest, der wenigstens ein N-Atom enthält und der gegebenenfalls substituiert sein kann, insbesondere einen Rest mit oder aus einem Ringsystem mit 5 Ringgliedern, z.B. ein Thiazol, Selenazol, Imidazol, Oxadiazol, und insbesondere ein Triazol, Thiadiazol, Tetrazol, Oxazol.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Antischleiermittel folgender Formel Ia



worin die Substituenten die o.a. Bedeutung haben.

Geeignete Substituenten für R¹, R², Ar und Het sind derartige, die für Antischleiermittel in lichtempfindlichen Silberhalogenidmaterialien geeignet sind, beispielsweise Hydroxy, Alkoxy, wie z.B. Methoxy oder Ethoxy, Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom. Insbesondere Het kann auch mit einem Aryl-, bevorzugt mit einem Phenylrest substituiert sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform steht R¹ für Wasserstoff oder einen Alkylrest. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht R² für einen Alkylrest. M steht bevorzugt für Wasserstoff.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist das Aufzeichnungsmaterial wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens eine grünempfindliche und wenigstens eine rottempfindliche Schicht auf. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die kolloidales Silber enthaltende Schicht eine Gelbfilterschicht, wobei die silberfreie Schicht mit einer Verbindung I zwischen der Gelbfilterschicht und einer grün- oder rottempfindlichen Schicht angeordnet ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemässe Material jeweils wenigstens eine blau-, grün- und rottempfindliche Schicht sowie eine Antihalationsschicht mit kolloidalem Silber auf, wobei eine silberfreie Schicht mit der erfindungsgemäss zu verwendenden Verbindung I zwischen der Antihalationsschicht und den angegebenen Schichten angeordnet ist.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Verbindungen werden vorzugsweise in Mengen von 10⁻² bis 10⁻⁸ Mol/m², vorzugsweise in Mengen von 10⁻⁴ bis 10⁻⁶ Mol/m² den silberfreien Schichten zugesetzt.

Typische erfindungsgemäss zu verwendende Verbindungen der oben angegebenen allgemeinen Formel sind in folgender Tabelle 1 angegeben.

TABELLE 1

- 1.
- 2.
- 3.

TABELLE 1 (Fortsetzung)

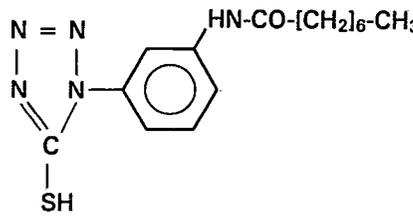
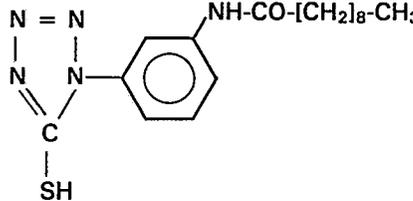
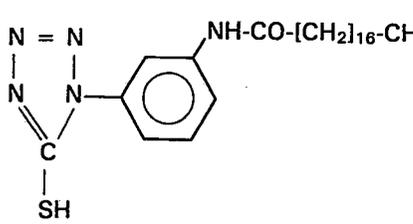
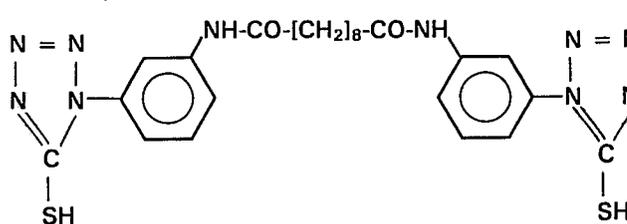
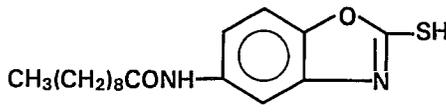
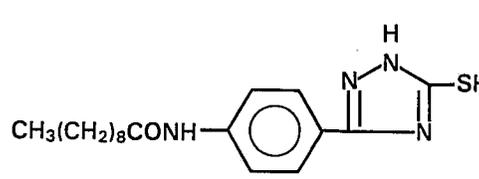
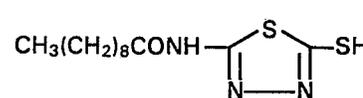
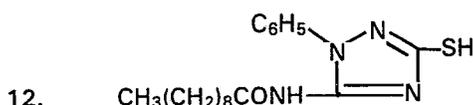
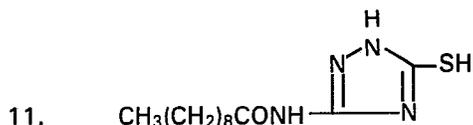
4. 
N#N1=NC(S)=NN1c2ccc(cc2)NC(=O)CCCCC
5. 
N#N1=NC(S)=NN1c2ccc(cc2)NC(=O)CCCCCCC
6. 
N#N1=NC(S)=NN1c2ccc(cc2)NC(=O)CCCCCCCCCCCC
7. 
N#N1=NC(S)=NN1c2ccc(cc2)NC(=O)CCCCCCC(=O)Nc3ccc(cc3)N#N=C(S)N1
8. 
CCCCCCCCC(=O)Nc1ccc2c(c1)nc(S)o2
9. 
CCCCCCCCC(=O)Nc1ccc2c(c1)nc(S)n2
10. 
CCCCCCCCC(=O)Nc1csc(S)n1

TABELLE 1 (Fortsetzung)



Mit dem erfindungsgemässen Material lassen sich farbige fotografische Bilder nach den verschiedensten Verfahren herstellen, z.B. nach dem Silberfarbleichverfahren oder nach Farbdiffusionsverfahren. Besonders geeignet ist das erfindungsgemässe Material zur Erzeugung farbiger fotografischer Bilder durch chromogene Entwicklung in Anwesenheit von Farbkupplern, die mit dem Oxidationsprodukt von Entwicklern, im allgemeinen p-Phenylendiaminen, unter Bildung von Farbstoffen reagieren.

Die Farbkuppler können dem Farbentwickler zugesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das fotografische Material selbst die üblichen Farbkuppler, die in der Regel den Silberhalogenidschichten einverleibt sind. So kann die rot-empfindliche Schicht beispielsweise einen nicht-diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes enthalten, in der Regel einen Kuppler von Phenol- oder α -Naphtholtyp. Die grünempfindliche Schicht kann beispielsweise mindestens einen nichtdiffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes enthalten, wobei üblicherweise Farbkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons oder des Imidazolons Verwendung finden. Die blauempfindliche Schicht kann beispielsweise einen nicht-diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes, in der Regel einen Farbkuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung enthalten. Bei den Farbkupplern kann es sich z.B. um 6-, 4- und um 2-Äquivalentkuppler handeln, darunter die sogenannten Weisskuppler die bei Reaktion mit Farbentwickleroxidationsprodukten keinen Farbstoff ergeben, sowie DIR-Kuppler. Geeignete Kuppler sind beispielsweise bekannt aus den Veröffentlichungen «Farbkuppler» von W. Pelz in «Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München», Band III, Seite 111 (1961), K. Venkataraman in «The Chemistry of Synthetic Dyes», Vol. 4, 341 bis 387, Academic Press (1971) und T.H. James, «The Theory of the Photographic Process», 4. Ed., S. 353-362, sowie aus der Research Disclosure Nr. 17643 vom Dezember 1978, Abschnitt VII.

Die erfindungsgemässen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien enthalten vorzugsweise wenigstens eine Silberhalogenidemulsionsschichten-Einheit für die Aufzeichnung von Licht jedes der drei Spektralbereiche Rot, Grün und Blau. Jede dieser Schichteinheiten kann eine einzige Silberhalogenidemulsionsschicht oder auch mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten umfassen. Farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien mit Doppelschichten für die verschiedenen Spektralbereiche sind beispielsweise aus den US-Patentschriften 3 663 228, 3 849 138 und 4 184 876 bekannt.

Die verwendeten Silberhalogenidemulsionen können als Halogenid Chlorid, Bromid und Jodid bzw. Mischungen davon enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 10 Mol-% aus AgI, zu 0 bis 10 Mol-% aus AgCl und zu 0 bis 100% aus AgBr, wobei sich die Summe dieser Anteile zu 100% ergänzt. In einer weiteren Ausführungsform kann der Halogenidanteil auch überwiegend aus Chlorid bestehen. Die Silberhalogenidhörner können z.B. kubisch, oktaedrisch oder tafelförmig sein.

Die Emulsionen können in an sich bekannter Weise optisch sensibilisiert werden, z.B. mit den üblichen Polymethinfarbstoffen, wie Neutrocyaninen, basischen oder sauren Carbocyaninen, Rhodocyaninen, Hemicyaninen, Styrylfarbstoffen, Oxonolen und ähnlichen. Derartige Sensibilisatoren sind von F.M. Hamer in «The Cyanine Dyes and related Compounds», (1964), beschrieben. Verwiesen sei diesbezüglich insbesondere auf Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage. Band 18, Seiten 431 ff und auf die oben angegebene Research Disclosure Nr. 17643, Abschnitt IV.

Zusätzlich zu den erfindungsgemäss zu verwendenden Antischleiermittel können üblicherweise verwendete Antischleiermittel und Stabilisatoren verwendet werden.

Als Stabilisatoren sind besonders 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), S. 2-58, beschrieben. Weitere geeignete Stabilisatoren und Antischleiermittel sind in der oben angegebenen Research Disclosure Nr. 17643 in Abschnitt IV angegeben.

Für die erfindungsgemässen Materialien können die üblichen Schichtträger verwendet werden, z.B. Träger aus Celluloseestern, z.B. Celluloseacetat und aus Polyestern. Geeignet sind ferner Papierträger, die gegebenenfalls beschichtet sein können z.B. mit Polyolefinen, insbesondere mit Polyethylen oder Polypropylen. Verwiesen wird diesbezüglich auf die oben angegebene Research Disclosure Nr. 17643 Abschnitt XVII.

Als Schutzkolloid bzw. Bindemittel für die Schichten des Aufzeichnungsmaterials sind die üblichen hydrophilen filmbildenden Mittel geeignet, z.B. Proteine, insbesondere Gelatine, Alginsäure oder deren Derivate wie Ester, Amide oder Salze, Cellulose-Derivate wie Carboxymethylcellulose und Cellulosesulfate, Stärke oder deren Derivate oder hydrophile synthetische Bindemittel wie Polyvinylalkohol, teilweise verseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon und andere. Die Schichten können im Gemisch mit den hydrophilen Bindemitteln auch andere synthetische Bindemittel in gelöster oder dispergierter Form enthalten wie Homo- oder Copolymerisate von Acryl- oder Methacrylsäure oder deren Derivaten wie Erstern, Amidinen oder Nitrilen, ferner Vinylpolymerisate wie Vinylester oder Vinyl ether. Verwiesen wird weiterhin auf die in der oben angegebenen Research Disclosure 17643 in Abschnitt IX angegebenen Bindemittel.

Die Schichten des fotografischen Materials können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Formaldehyd, mit Härtern des Epoxidtyps, des heterocyclischen Ethylenimins und des Acryloyltyps. Weiterhin ist es auch möglich, die Schichten gemäss dem Verfahren der deutschen Offenlegungsschrift 2 218 009 zu härten, um farbfotografische Materialien zu erzielen, die für eine Hochtemperaturverarbeitung geeignet sind. Es ist ferner möglich, die fotografischen Schichten bzw. die farbfotografischen Mehrschichtenmaterialien mit Härtern der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten oder mit Härtern vom Vinylsulfon-Typ.

Weitere geeignete Härter sind beispielsweise angegeben in der oben angegebenen Research Disclosure 17643 in Abschnitt XI.

Weitere geeignete Zusätze werden in der Research Disclosure 17643 und in «Product Licensing Index» von Dezember 1971, Seiten 107-110 angegeben.

Geeignete Farbentwicklersubstanzen für das erfindungsgemässe Material sind insbesondere solche vom p-Phenylendiamintyp, z.B. 4-Amino-N,N-diethyl-anilinhydrochlorid; 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-β-(methansulfonamido)-ethylanilinsulfathydrat; 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-β-hydroxy-ethyl-anilinsulfat; 4-Amino-N-ethyl-N-(2-methoxyethyl)-m-toluidin-di-p-toluolsulfonsäure und N-Ethyl-N-β-hydroxyethyl-p-phenylendiamin.

Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise beschrieben in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3100 (1951) und in G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seiten 545 ff.

Nach der Farbentwicklung wird das Material üblicherweise gebleicht und fixiert. Bleichung und Fixierung können getrennt voneinander oder auch zusammen durchgeführt werden. Als Bleichmittel können die üblichen Verbindungen verwendet werden, z.B. Fe³⁺-Salze und Fe³⁺-Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe usw. Besonders bevorzugt sind Eisen-III-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B. Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate.

Beispiel 1

Auf einen mit einer Lichthofschutzschicht und einer Haftschrift versehenen Cellulosetriacetatträger werden nacheinander die im folgenden angegebenen Schichten aufgetragen. Angegebene Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Der Silberauftrag wird durch die Angabe der äquimolaren Mengen Silbernitrat ausgewiesen:

1. Rotempfindliche Schicht geringer Empfindlichkeit

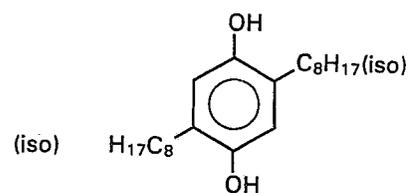
Die Schicht enthält eine Silberbromidjodidemulsion (6 Mol % Silberjodid), einen Blaugrünkuppler, einen DIR-Kuppler sowie einen Maskenkuppler. Silberauftrag: 3,4 g.

2. Rotempfindliche Schicht hoher Empfindlichkeit

Die Schicht enthält eine Silberbromidjodidemulsion mit 10 Mol % Silberjodid sowie einen Blaugrünkuppler. Silberauftrag: 2,2 g.

3. Zwischenschicht

Die Zwischenschicht enthält 0,7 g Gelatine, 0,09 g eines darin dispergierten Fängers für Entwickleroxidationsprodukte der folgenden Formel:



4. Grünempfindliche Schicht geringer Empfindlichkeit

Die Schicht enthält eine Silberbromidjodidemulsion (6 Mol % Silberjodid) sowie einen Purpurkuppler vom Pyrazolontyp, einen DIR-Kuppler und einen Gelbmaskenkuppler. Silberauftrag: 2,2 g.

5. Grünempfindliche Schicht hoher Empfindlichkeit

Die Schicht enthält eine Silberbromidjodidemulsion (10 Mol % Silberjodid) sowie einen darin dispergierten Purpurkuppler vom Pyrazolontyp.

6. Zwischenschicht

Die Zwischenschicht enthält 0,5 g Gelatine und darin dispergiert den unter Schicht 3 angegebenen Fänger für Entwickleroxidationsprodukte sowie gegebenenfalls die in der folgenden Tabelle 2 angegebenen Antischleiermittel.

7. Gelbfilterschicht

Die Gelbfilterschicht enthält kolloidales Silber.
Dichte: 0,7.

8. Blauempfindliche Schicht niedriger Empfindlichkeit

Die Schicht enthält eine Silberbromidjodidemulsion (5 Mol % Silberjodid) und darin dispergiert eine Abmischung von Gelbkupplern vom Benzoylacetyltyp.

9. Blauempfindliche Schicht hoher Empfindlichkeit

Die Schicht enthält eine blauempfindliche Schicht mit 6 Mol % Silberjodid sowie eine Mischung der unter Schicht 8 angegebenen Gelbkuppler.

10. UV-Absorberschicht

Die Schicht enthält in Gelatine dispergiert 0,8 g eines UV-Absorbers vom Benzotriazol-Typ.

11. Deckschicht

Die Deckschicht besteht aus gehärteter Gelatine.

Proben derart aufgebauter Materialien werden hinter einem Stufenkeil belichtet und einer üblichen Farbnegativverarbeitung, wie sie beschrieben wurde in British Journal of Photography, 1974, Seite 597, unterworfen.

Vor der Auswertung wurden die Proben zur Überprüfung der Lagerstabilität folgenden Lagerbedingungen A ausgesetzt: 7 Tage Lagerung bei einer Temperatur von 35 °C, 90% relativer Feuchtigkeit und unter Lichtausschluss.

Verglichen wurden die so erhaltenen Werte mit den Werten die erhalten wurden nach einer Lagerung unter normalen Bedingungen B: 7 Tage Lagerung bei einer Temperatur von 20 °C und 60% relativer Feuchtigkeit. Aus folgender Tabelle 2 sind die Veränderungen infolge der Lagerung unter den Bedingungen A verglichen mit der Lagerung B angegeben (jeweils Empfindlichkeits- bzw. Schleierdifferenz B-A):

TABELLE 2

Aufbau	zugesetzte Verbindung [mg/m ²]	Veränderung durch Lagerung A	
		Grünempfindlichkeitsrückgang	Purpur-Schleierzunahme
A	ohne	6,7 DIN	0,25
B	4,2 Verb. 1	3,4 DIN	0,06
C	5,2 Verb. 2	6,0 DIN	0,21
D	3,5 Verb. 3	2,9 DIN	0,02
E	3,8 Verb. 4	3,2 DIN	0,03
F	4,2 Verb. 5	3,5 DIN	0,07
G	5,5 Verb. 6	6,1 DIN	0,21
H	3,3 Verb. 7	2,8 DIN	0,03
J	4,1 Verb. 8	4,3 DIN	0,08
K	9,0 Verb. 9	3,7 DIN	0,09
L	7,3 Verb. 10	2,7 DIN	0,04

Ein Rückgang der Empfindlichkeit am 3 DIN entspricht einer Halbierung der Empfindlichkeit.

Es ist deutlich zu sehen, dass bei Zusatz der erfindungsgemäss zu verwendenden Verbindungen 1 bis 7 ein deutlich geringerer Empfindlichkeitsverlust und eine deutlich geringere Schleierzunahme auftritt als bei Abwesenheit dieser Verbindungen.

Beispiel 2

Gemäss dem in Beispiel 1 angegebenen allge-

meinen Aufbauschema wurden fünf verschiedene Aufbauten I bis Q hergestellt, die sich dadurch unterscheiden, dass in der unter 6. angegebenen Zwischenschicht zwischen der Gelbfilterschicht und der grünempfindlichen Schicht hoher Empfindlichkeit die in folgender Tabelle 3 angegebenen Verbindungen zugesetzt wurden.

TABELLE 3

Aufbau	mg/m ²	Verbindung Nr.	Lagerung A	
			Empfindlichkeitsrückgang/grün	Schleierzunahme pp
M	ohne	—	6,5 DIN	0,26
N	2,0	5	5,2 DIN	0,20
O	4,0	5	3,7 DIN	0,08
P	8,0	5	2,9 DIN	0,01
Q	16,0	5	2,3 DIN	-0,04 (Schleierabnahme)

Aus Beispiel 2 ist zu ersehen, dass mit zunehmender Menge der erfindungsgemäss zu verwendenden Verbindungen die bei Lagerung A auftretende Schleierzunahme abnimmt.

Beispiel 3

Es wird ein Aufzeichnungsmaterial gemäss Beispiel 1, Aufbau A hergestellt, wobei aber in die Haftschrift zwischen der Lichthofschicht aus kolloidalem Silber und der rotempfindlichen Schicht geringer Empfindlichkeit die in folgender Tabelle 4 angegebenen erfindungsgemäss zu verwendenden Verbindungen eingebracht wurden. Das Material wird wie in Beispiel 1 beschrieben unter den Lagerungsbedingungen A und B gelagert, belichtet und dann wie in Beispiel 1 angegeben entwickelt.

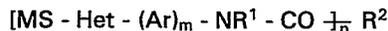
TABELLE 4

Aufbau	Verbindung [mg]	Veränderung durch Lagerung A	
		Rückgang der Rotempfindlichkeit	Zunahme des Blaugrün-Schleiers
R	10 mg Verbindung 1	-2,4 Din	0,00
S	ohne	-2,9 DIN	0,06

Aus den Ergebnissen der Tabelle 4 lässt sich ersehen, dass durch Einlagerung einer erfindungsgemäss zu verwendenden Verbindung in die Haftschrift eine deutliche Schleierstabilität im Blaugrün-Schichtpaket zu verzeichnen ist sowie geringerer Empfindlichkeitsrückgang.

Patentansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens einer Schicht, die kolloidales Silber enthält, und wenigstens einer zwischen diesen Schichten angeordneten silberfreien Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass in der silberfreien Schicht wenigstens ein Antischleiermittel folgender Formel enthalten ist



worin bedeuten

R¹ Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen Rest mit 1 bis 6 C-Atomen

R² einen n-wertigen gegebenenfalls substituierten aliphatischen Rest mit 4 bis 17 C-Atomen, wenn n für 1 steht und mit 2 bis 17 C-Atomen, wenn n für 2 steht

m 0 oder 1

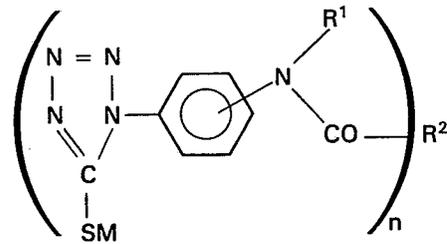
n 1 oder 2

M Wasserstoff, ein Alkalimetallatom oder eine Ammoniumgruppe

Ar einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten aromatischen Rest

Het einen zweiwertigen heterocyclischen Rest, der wenigstens ein N-Atom enthält und der gegebenenfalls substituiert sein kann.

2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Antischleiermittel folgender Formel entspricht



worin die Substituenten die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

3. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Farbkuppler enthalten ist.

4. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens eine grünempfindliche und wenigstens eine rotempfindliche Schicht enthalten ist, dass die kolloidales Silber enthaltende Schicht eine Gelbfilterschicht ist und dass die silberfreie Schicht zwischen der Gelbfilterschicht und einer grün- oder rotempfindlichen Schicht angeordnet ist.

5. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Material wenigstens eine blau-, grün- und rotempfindliche Schicht und eine Antihalationsschicht aus kolloidalem Silber enthält und dass die silberfreie Schicht zwischen der Antihalationsschicht und den übrigen Schichten angeordnet ist.

6. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel I in einer Menge von 10⁻² - 10⁻⁸ Mol/m² enthalten ist.

7. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel I in einer Menge von 10⁻⁴ - 10⁻⁶ Mol/m² enthalten ist.

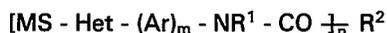
8. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht in wenigstens zwei Teilschichten unterschiedlicher Empfindlichkeit aufgespalten ist.

9. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Silberhalogenid der lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht zu 0 bis 10 Mol % aus Silberiodid, zu 0 bis 10 Mol % aus Silberchlorid und zu 0 bis 100 Mol % aus Silberbromid besteht, wobei sich die Summe dieser Anteile zu 100% ergänzt.

10. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht als Silberhalogenid überwiegend Silberbromid enthält.

Claims

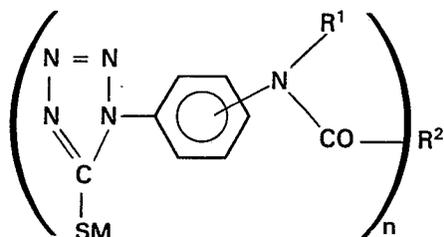
1. A colour-photographic recording material which has at least one photosensitive silver halide emulsion layer, at least one layer which contains colloidal silver and at least one silver-free layer positioned between these layers, characterised in that the silver-free layer contains at least one anti-foggant corresponding to the following formula:



wherein

- R¹ represents hydrogen or an optionally substituted aliphatic radical having from 1 to 6 carbon atoms,
 R² represents an n-valent, optionally substituted aliphatic radical having from 4 to 17 carbon atoms when n represents 1, and having from 2 to 17 carbon atoms when n represents 2,
 m represents 0 or 1,
 n represents 1 or 2,
 M represents hydrogen, an alkali metal atom or an ammonium group,
 Ar represents a bivalent optionally substituted aromatic radical,
 Het represents a bivalent heterocyclic radical containing at least one N-atom and which may be substituted.

2. A material according to claim 1, characterised in that the anti-foggant corresponds to the following formula



wherein the substituents are defined as in claim 1.

3. A material according to claim 1, characterised in that it contains at least one colour coupler.

4. A material according to claim 1, characterised in that it contains at least one blue-sensitive layer, at least one green-sensitive layer and at least one red-sensitive layer, the layer containing colloidal silver is a yellow filter layer, and the silver-free layer is positioned between the yellow filter layer and a green-sensitive layer or a red-sensitive layer.

5. A material according to claim 1, characterised in that it contains at least one blue-, green- and red-sensitive layer and an anti-halation layer consisting of colloidal silver, and the silver-free layer is positioned between the anti-halation and the other layers.

6. A material according to claim 1, characterised in that it contains the compound corresponding to formula I in a quantity of from 10⁻² to 10⁻⁸ mol/m².

7. A material according to claim 1, characterised in that it contains the compound corresponding to formula I in a quantity of from 10⁻⁴ to 10⁻⁶ mol/m².

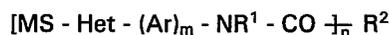
8. A material according to claim 1, characterised in that at least one photosensitive silver halide emulsion layer is divided into at least two partial layers which differ in sensitivity.

9. A material according to claim 1, characterised in that the silver halide of the photosensitive silver halide emulsion layer consists of 0-10 mol % of silver iodide, 0-10 mol % of silver chloride and 0-100 mol % of silver bromide, the total of these proportions amounting to 100%.

10. A material according to claim 1, characterised in that the photosensitive silver halide emulsion layer mainly contains silver bromide as silver halide.

Revendications

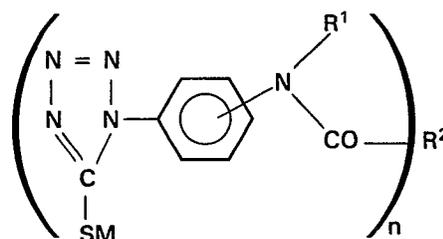
1. Matériau d'enregistrement de photographie en couleurs comportant au moins une couche d'émulsion photosensible d'halogénure d'argent, au moins une couche contenant de l'argent colloïdal, ainsi qu'au moins une couche exempte d'argent disposée entre ces couches, caractérisé en ce que la couche exempte d'argent contient au moins un agent anti-voile répondant à la formule suivante:



dans laquelle

- R¹ représente un atome d'hydrogène ou un radical aliphatique éventuellement substitué et contenant 1 à 6 atomes de carbone,
 R² représente un radical aliphatique n-valent éventuellement substitué contenant 4 à 17 atomes de carbone, lorsque n représente 1, et 2 à 17 atomes de carbone, lorsque n représente 2,
 m représente 0 ou 1,
 n représente 1 ou 2,
 M représente un atome d'hydrogène, un atome d'un métal alcalin ou un groupe ammonium,
 Ar représente un radical aromatique bivalent éventuellement substitué,
 Het représente un radical hétérocyclique bivalent contenant au moins un atome de N et pouvant éventuellement être substitué.

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent anti-voile répond à la formule suivante:



dans laquelle les substituants ont les significations indiquées dans la revendication 1.

3. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient au moins un copulant chromogène.

4. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient au moins une couche sensible au bleu, au moins une couche sensible au vert et au moins une couche sensible au rouge, en ce que la couche contenant de l'argent colloïdal est une couche filtrante jaune et en ce que la couche exempte d'argent est disposée entre la couche filtrante jaune et une couche sensible au vert ou au rouge.

5. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient au moins une couche sensible au bleu, une couche sensible au vert et une couche sensible au rouge, ainsi qu'une couche antihalo constituée d'argent colloïdal, tandis que la couche exempte d'argent est disposée entre la couche antihalo et les autres couches.

6. Matériau selon la revendication 1, caractérisé

en ce que le composé de formule I est contenu en une quantité de 10^{-2} à 10^{-8} mole/m².

7. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé de formule I est contenu en une quantité de 10^{-4} à 10^{-6} mole/m².

8. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins une couche d'émulsion photosensible d'halogénure d'argent est divisée en au moins deux couches partielles de sensibilité différente.

9. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'halogénure d'argent de la couche d'émulsion photosensible d'halogénure d'argent est constitué de 0 à 10% molaires d'iodure d'argent, de 0 à 10% molaires de chlorure d'argent et de 0 à 100% molaires de bromure d'argent, la somme de ces fractions se complétant à 100%.

10. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche d'émulsion photosensible à l'halogénure d'argent contient principalement, comme halogénure d'argent, du bromure d'argent.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

10