(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 207 400**
A2

(12) # EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86108434.1

(22) Anmeldetag: 20.06.86

(51) Int. Cl.⁴: G 03 C 7/32
//C08F20/60

(30) Priorität: 29.06.85 DE 3523395

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.01.87 Patentblatt 87/2

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

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

(72) Erfinder: Wagner, Klaus, Dr.
Heymannstrasse 28
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: Helling, Günter, Dr.
In der Hildscheid 16
D-5068 Odenthal(DE)

(54) **Fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit verbesserter Stabilität und Verfahren zur Herstellung fotografischer Bilder.**

(57) Verbesserte farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien enthalten in wenigstens einer rot- und/oder grünempfindlichen Schicht ein Polymer, welches wiederkehrende Einheiten mit einem 5-Pyrazolon-Weißkupplerrest und wiederkehrende Einheiten mit einem Sulfonsäurerest aufweist.

EP 0 207 400 A2

0207400

AGFA-GEVAERT
Aktiengesellschaft D 5090 Leverkusen 1
Patentabteilung Jo/m

Fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit verbesserter Stabilität und Verfahren zur Herstellung fotografischer Bilder

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit wenigstens einer rot- und/oder grünempfindlichen farbkupplerhaltigen Silberhalogenidemulsionsschicht und ein Verfahren zur Herstellung fotografischer Bilder.

Farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien, die Silberhalogenidemulsionen und zur Bildung von Farbstoffen sogenannte Farbkuppler enthalten, sind bereits bekannt. Die Farbbilder entstehen durch Umsetzung des Entwickleroxidationsproduktes mit den Farbkupplern.

An die Farbkuppler und die aus ihnen entstehenden Farbstoffe werden die verschiedensten Anforderungen gestellt. Farbkuppler und Farbstoffe sollen in der Regel diffusionsfest eingelagert werden und die gebildeten Farbstoffe sollen sowohl eine gute Stabilität gegen Licht als auch bei Dunkelheit, insbesondere bei Wärme und Feuchtigkeit, aufweisen.

Bildfarbstoffe werden bei Einfluß von Luftsauerstoff, Feuchte und Temperatur abgebaut, wodurch eine Abnahme der gebildeten Farbdichte resultiert (darkfading).

Leider haben gerade die stabileren Verbindungen häufig Nachteile hinsichtlich anderer fotografischer Eigenschaften, wie Absorptionslage, Empfindlichkeit, Körnigkeit, Farbausbeute usw.

Aus der DE-A-2 044 992 ist bekannt, sogenannte Weißkuppler in farbkupplerhaltigen Aufzeichnungsmaterialien zu verwenden. Die Weißkuppler konkurrieren mit dem Farbkuppler um Entwickleroxidationsprodukte. Auf diese Weise kann Empfindlichkeit und Gradation beeinflußt werden. Aus der DE-A-2 304 319 und der US-A-3 912 513 ist bekannt, polymere Weißkuppler insbesondere in Gelatine-Zwischenschichten zu verwenden, um eine Verfälschung der Farbwiedergabe zu verhindern. Aus der DE-A-2 407 569 und der US-A-3 926 436 ist bekannt, polymere Weißkuppler mit einer Sulfonsäuregruppierung im Polymeren vorzugsweise in mehreren hydrophilen Kolloid-Zwischenschichten zu verwenden. Derartige Weißkuppler brauchen nicht mit herkömmlichen Emulgierstoffen versehen zu werden.

Aus der DE-A-2 420 067 und der GB-PS 1 511 385 ist bekannt, daß durch eine Kombination von polymeren Weißkupplern und 2-Äquivalent-Gelbkupplern in einer blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht der Schleier reduziert werden kann. Schließlich ist aus der DE-A-2 725 591 und der US-A-4 128 427 bekannt, daß Latices von polymeren Kupplern, die neben Farbkupplereinheiten

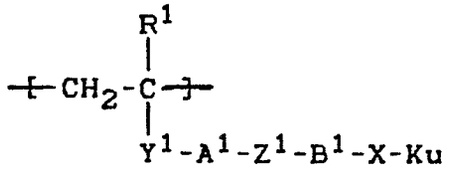
auch Weißkupplereinheiten enthalten, eine größere Lichtbeständigkeit aufweisen können.

Diesem Stand der Technik läßt sich aber nicht entnehmen, wie die Dunkellagerstabilität von Purpur- und Blaugrün-Farbstoffen in fotografischen Aufzeichnungsmaterialien verbessert werden kann.

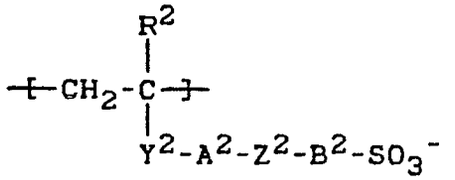
Eine Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein fotografisches Material anzugeben, bei dem die Dunkellagerstabilität von Purpur- und Blaugrün-Farbstoffen verbessert ist. Weiterhin war es eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung fotografischer Bilder mit verbesserten Eigenschaften anzugeben.

Es wurde nun ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit wenigstens einer rot-, einer grün- und einer blauempfindlichen farbkupplerhaltigen Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einem polymeren Weißkuppler gefunden. Erfindungsgemäß ist in wenigstens einer rot- und/oder grünempfindlichen Schicht ein Polymer enthalten, welches wiederkehrende Einheiten I mit einem 5-Pyrazolon-Weißkupplerrest und wiederkehrende Einheiten II mit einem Sulfonsäurerest aufweist.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die wiederkehrenden Einheiten I und II folgenden Formeln:



I



II

worin bedeuten

R^1, R^2: gleich oder verschieden: Wasserstoff, Alkyl mit 1-4 C-Atomen, Halogen, insbesondere Cl,

Y^1, Y^2: gleich oder verschieden: zweiwertige funktionelle Gruppe, insbesondere -CONH-, -NHCONH-, -NHCOO- oder eine chemische Bindung,

A^1, A^2: gleich oder verschieden: ein zweiwertiges organisches Bindeglied, insbesondere ein gegebenenfalls substituierter Alkylen-, Arylen- oder Aralkylenrest oder eine chemische Bindung,

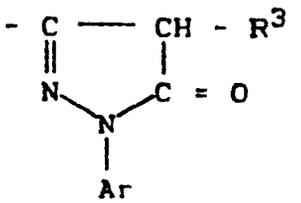
Z^1, Z^2: gleich oder verschieden: eine zweiwertige funktionelle Gruppe, insbesondere -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, -CONH-, -COO- oder eine chemische Bindung,

B^1, B^2: gleich oder verschieden: ein zweiwertiges organisches Bindeglied, insbesondere ein gegebenenfalls substituierter Alkylenrest oder eine chemische Bindung,

X: eine zweiwertige organische Gruppe, insbesondere -CONH-, -NHCONH-, -NHCOO-, -OCONH,

Ku: ein 5-Pyrazolon-Weißkupplerrest.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform entspricht der 5-Pyrazolon-Weißkupplerrest -Ku folgender Formel



III

worin

R^3: ein für ein Pyrazolon-Weißkuppler üblicher Substituent, insbesondere ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und

Ar: ein gegebenenfalls substituierter Aryl-, insbesondere Phenylrest ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist in dem Polymeren zusätzlich eine polymerisierte ethylenisch ungesättigte Verbindung M enthalten.

In besonders bevorzugten Polymeren sind, jeweils in Gew.-%, enthalten:

Wiederkehrende Einheiten I:	10 - 30 %
Wiederkehrende Einheiten II:	3 - 20 %
Polymerisierte ethylenisch ungesättige Verbindung M:	87 - 50 %.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Polymere in einer Schicht enthalten, die als Farbkuppler ein Phenol, α-Naphthol oder 5-Pyrazolon enthält.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das bildmäßig belichtete erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial entwickelt und der üblichen Weiterverarbeitung unterworfen wird. Die erfindungsgemäßen Polymeren weisen vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur (Tg) von maximal +20°C auf. In Abmischung mit Gelatine haben sie vorzugsweise eine Viskosität, die höher liegt als die Viskosität der für die Abmischung verwendeten Gelatine- und Polymerlösungen. Sie können ohne Verwendung von Netzmitteln mit Gelatine verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform sind Schichten aus einer Mischung von erfindungsgemäßen Polymerlatices und Gelatine in den Verhältnissen 70:30 - 90:10 nach Trocknung klar.

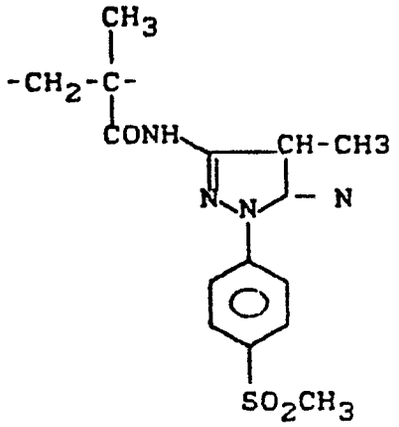
Beispiele für Comonomere M umfassen einen Ester, vorzugsweise einen Niedrigalkylester und ein Amid, abgeleitet von einer Acrylsäure, beispielsweise Acrylsäure, einer

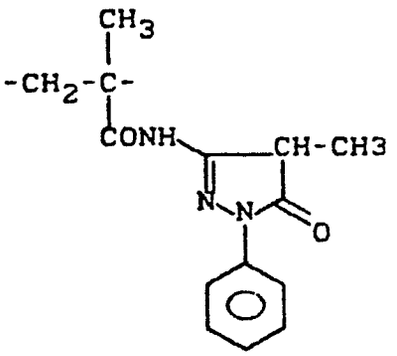
α-Chloracrylsäure, einer α-Alkylacrylsäure wie Methacrylsäure, usw. (beispielsweise Acrylamid, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Hexylacrylat, Octylmethacrylat, Laurylmethacrylat und Methylenbisacrylamid, usw.), ein Vinylester (beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinyllaurat, usw.), Acrylnitril, Methacrylnitril, eine aromatische Vinylverbindung (beispielsweise Styrol und ein Derivat davon, wie Vinyltoluol, Divinylbenzol, Vinylacetophenon, usw.), Itaconsäure, Zitraconsäure, Crotonsäure, Vinylidenchlorid, ein Vinylalkylether (beispielsweise Vinylethylether, usw.), ein Ester von Maleinsäure, N-Vinyl-2-pyrrolidon, N-Vinylpyridin und 2- und 4-Vinylpyridin, usw.

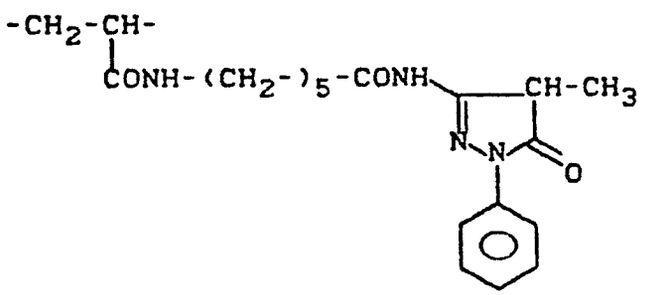
Vorzugsweise werden ethylenisch ungesättigte Verbindungen M eingesetzt, deren Homopolymerisierte eine niedrige Glasübergangstemperatur aufweisen wie z.B. Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäureethylhexylester, Butadien, Isopren, 2-Ethoxyethylacrylat, 3-Methoxypropylacrylat, 4-Dodecylstyrol, Vinylbutylether.

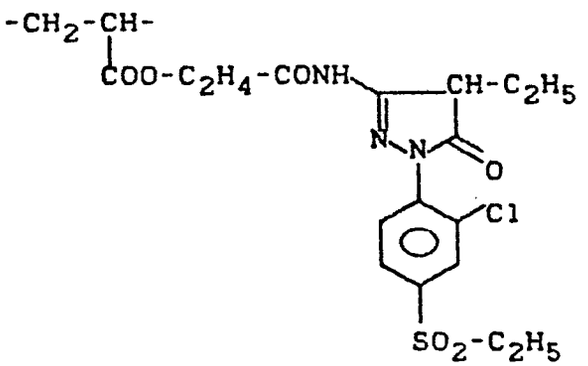
Weiter geeignete Monomere M sind im "Polymer Handbook" von J. Brandrup/E.H. Immergut, Interscience Publishers, New York, angegeben.

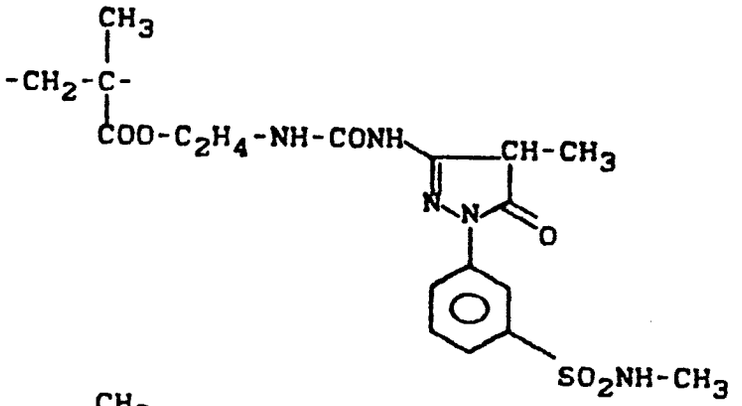
Besonders geeignete wiederkehrende Einheiten I sind im folgenden angegeben:

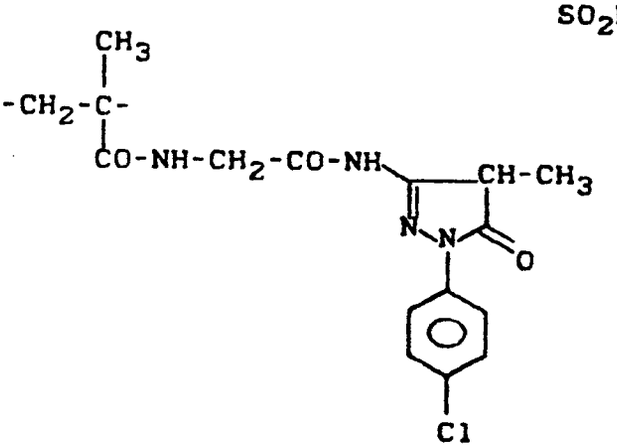


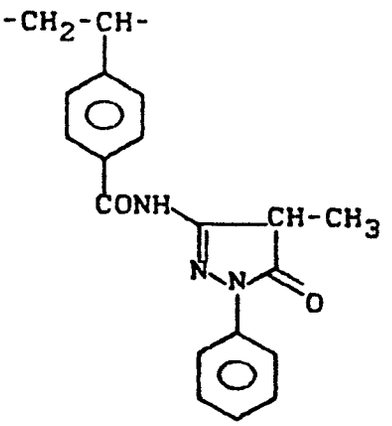


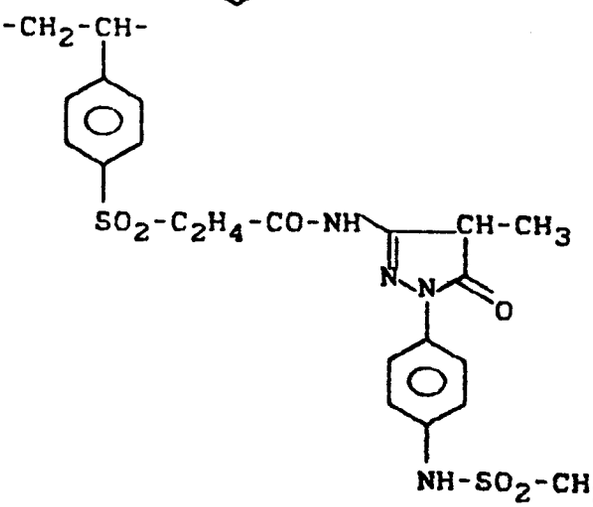


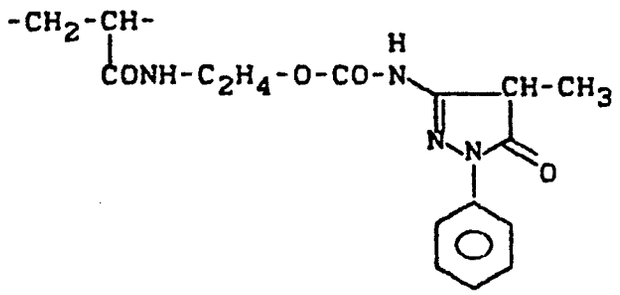


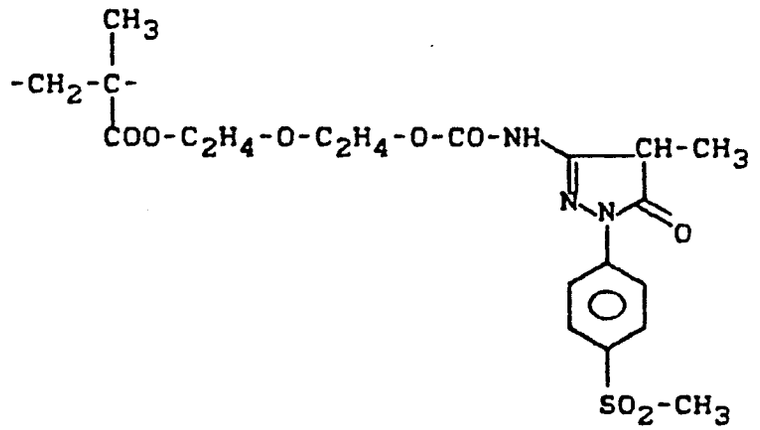






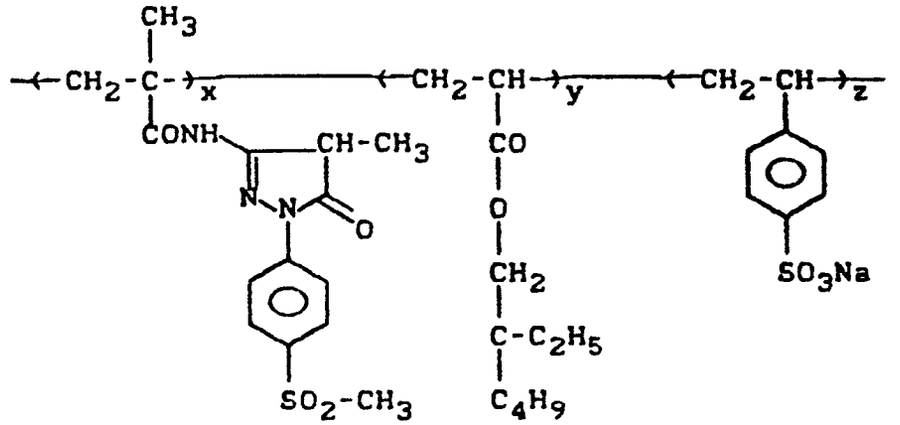




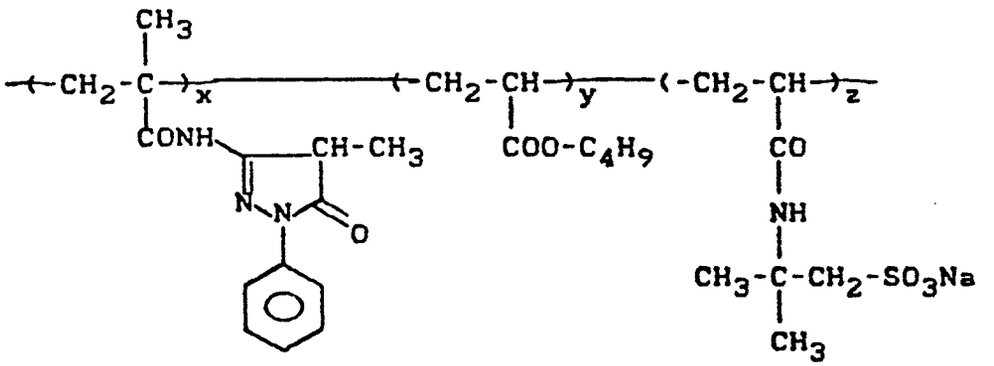


Besonders geeignete wiederkehrende Einheiten II sind: Vinylsulfonsäure Natriumsalz, Methallylsulfonsäure Natriumsalz, Allylsulfonsäure Kaliumsalz, 2-Acrylamino-2-methylpropansulfonsäure, Natriumsulfoethylmethacrylat, Kaliumsulfopropylacrylat, Lithiumsulfopropylmethacrylat, Styrolsulfonsäure, Methacrylaminophenylsulfonsäure Kaliumsalz, Acrylaminophenylsulfonsäure Natriumsalz.

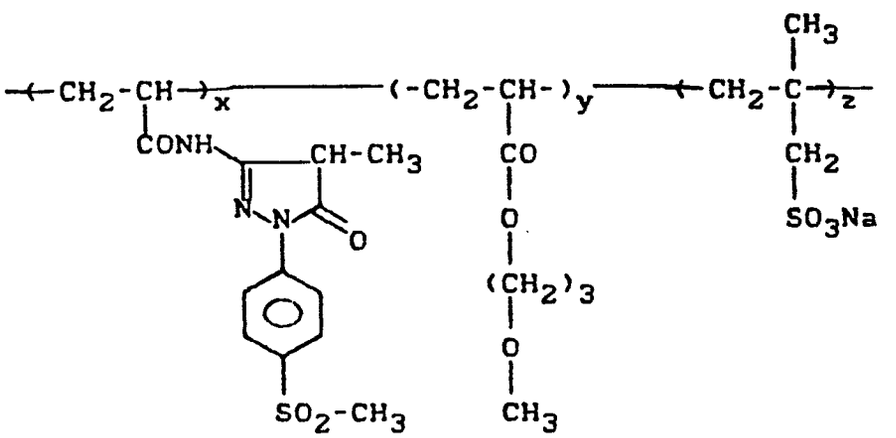
Besonders geeignete Polymere sind in folgender Übersicht angegeben:

A 

x = 25, y = 67 und z = 8 Gewichtsprozent

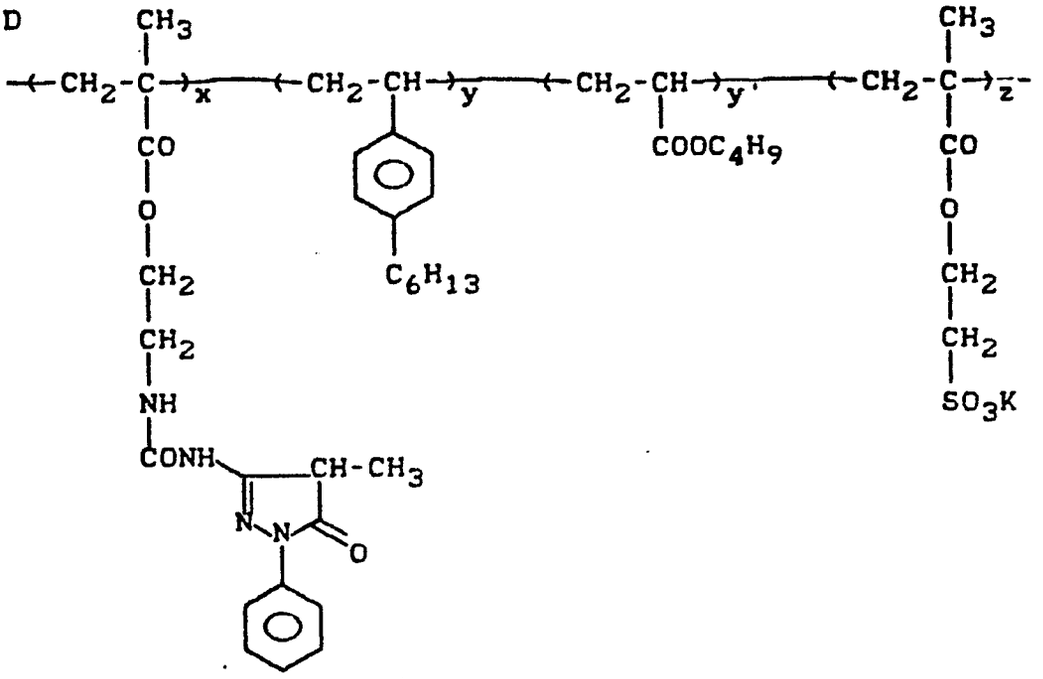
B 

x = 20, y = 70 und z = 10 Gewichtsprozent

C 

x = 18, y = 75 und z = 7 Gewichtsprozent

D



x = 20, y = 10, y' = 60, z = 10 Gewichtsprozent

Die erfindungsgemäßen Polymeren weisen vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur von kleiner als 20°C auf. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur erfolgt nach den aus der Differentialthermoanalyse und Differentialkalorimetrie bekannten Methoden, die beispielsweise beschrieben sind in dem Buch "Polymeranalytik II" von Hoffmann, Krämer und Kuhn, Thieme Verlag, Stuttgart 1977. Durch die Verwendung der Polymeren in fotografischen Materialien werden überraschenderweise auch die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Bruchfestigkeit verbessert.

Durch die in den letzten Jahren immer weiter gesteigerte Gußgeschwindigkeit bei der Herstellung von fotografischen Materialien wurde es erforderlich, die Viskosität der

Gießlösung bei abnehmendem Gehalt an gelösten Substanzen zu erhöhen. Da die bekannten weißkuppelnden Polymerlatices die Viskosität nicht beeinflussen (vgl. DE-A-2 407 569) mußten zusätzliche Viskositätserhöher eingesetzt werden, die aber die Bruchfestigkeit der Schichten herabsetzen. Die erfindungsgemäßen Polymeren weisen überraschenderweise den Vorteil auf, daß sie die Viskosität der Gießlösungen ohne weitere Zusätze superadditiv erhöhen, wenn Gelatine als Bindemittel eingesetzt wird, so daß ein weiterer Zusatz von viskositätserhöhenden Mitteln entfallen kann.

Die Verwendung von bekannten polymeren Weißkupplern in Latexform führt zu Schichttrübungen, wenn das Material nicht getrocknet ist und läßt eine Beurteilung frisch verarbeiteter noch feuchter Materialien nicht zu. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Polymeren tritt überraschenderweise eine Schichttrübung im feuchten Zustand nicht auf.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen polymeren Verbindungen wird vorzugsweise in Form der Lösungs- oder Fällungspolymerisation durchgeführt. Als Lösungsmittel kommen vorzugsweise Verbindungen in Frage, in denen die eingesetzten Ausgangsmonomeren löslich sind, wie z.B. niedere Alkohole, Ketone, Ester, Amide, Sulfoxide und Ether.

Die frei-radikalische Polymerisation eines ethylenisch ungesättigten Monomeren wird initiiert durch Zusatz eines freien Radikals, das gebildet wird durch thermische Zer-

setzung eines chemischen Initiators, durch Einwirkung eines Reduktionsmittels auf eine oxidierende Verbindung (Redox-Initiator) oder durch physikalische Einwirkung, wie Bestrahlung mit Ultraviolettstrahlen oder anderen hochenergetischen Strahlungen, hohen Frequenzen, usw.

Beispiele für prinzipielle chemische Initiatoren umfassen ein Persulfat (beispielsweise Ammoniumpersulfat oder Kaliumpersulfat usw.), Wasserstoffperoxid, ein Peroxid (beispielsweise Benzoylperoxid oder tert. Butylperoctoat usw.) und eine Azonitrilverbindung (beispielsweise 4,4'-Azobis-4-cyanovaleriansäure und Azobisisobutyronitril, usw.), usw.

Beispiele für konventionelle Redox-Initiatoren umfassen Wasserstoff-Eisen(II)-salz, Kaliumpersulfat, Natriummetabisulfit und Cer IV-Salz-Alkohol, usw.

Beispiele für die Initiatoren und deren Funktionen werden beschrieben von F.A. Bovey, in Emulsion Polymerization, Interscience Publishers Inc., New York, 1955, Seiten 59 bis 93.

Zur Überführung in eine wäßrige Lösung wird die Lösung der in organischen Lösungsmitteln gelösten Polymeren mit Wasser versetzt und im Anschluß daran das Lösungsmittel durch bekannte Methoden, wie z.B. Destillation, Dialyse oder Ultrafiltration entfernt. Auf diese Weise können fast transparente Polymerlösungen erhalten werden.

Im folgenden wird als Beispiel die Herstellung des erfindungsgemäß zu verwendenden Polymeren B beschrieben.

Polymer B

Unter Stickstoff werden 28 g einer Lösung aus 20 g 1-Phenyl-3-methacrylamido-4-methylpyrazolon, 70 g Butylacrylat und 10 g 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure in 140 ml n-Propanol und 9 ml einer Lösung aus 1,2 g Azobisisobutyronitril in 90 ml n-Propanol zusammengegeben und auf 90°C erhitzt. Nach 30 Minuten werden die restlichen Mengen der Lösungen in 2 Stunden gleichmäßig zugetropft und weitere 4 Stunden bei 90°C gerührt. Anschließend wird mit 450 ml n-Propanol verdünnt, 300 ml Wasser zugesetzt, mit 10%iger Natronlauge auf pH 6 eingestellt, mit 700 ml Wasser verdünnt und das n-Propanol weitgehend durch Destillation entfernt.

Bei der Herstellung des fotografischen Aufzeichnungsmaterials können die erfindungsgemäßen Verbindungen in bekannter Weise in die Gießlösung der Silberhalogenidemulsionsschichten oder anderen Kolloidschichten eingearbeitet werden, indem sie vorzugsweise in Form von wäßrigen Dispersionen, wie sie bei der Herstellung erhalten werden können, gegebenfalls in Anwesenheit eines Netz- oder Dispergiermittels zu einer hydrophilen Kolloidlösung zugefügt werden. Die hydrophile Gießlösung kann selbstverständlich neben dem Bindemittel andere übliche Zusätze enthalten.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Substanzen werden vorzugsweise in einem Bereich von 1 bis 200 g Polymer, insbesondere von 10 bis 100 g Polymer pro Mol Silberhalogenid in einer Emulsionsschicht verwendet. Die Zugabe erfolgt

vorzugsweise als wäßrige Dispersion und kann grundsätzlich jederzeit, vorzugsweise aber nach der spektralen Senibilisierung erfolgen.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial weist in einer bevorzugten Ausführungsform jeweils wenigstens eine blau-, grün- und rotempfindliche Schicht auf. Hiervon ist vorzugsweise wenigstens eine Schicht erfindungsgemäß in zwei Teilschichten L und H aufgespalten. Besonders bevorzugt ist es, alle spektral sensibilisierten Schichten in wenigstens zwei Teilschichten unterschiedlicher Empfindlichkeit aufzuteilen.

Die Teilschichten gleicher spektraler Empfindlichkeit können benachbart liegend zu Doppel- oder Mehrfachschichtpaketen zusammengefaßt sein, es können aber auch die Teilschichten einer spektralen Empfindlichkeit mit den Schichten einer anderen spektralen Empfindlichkeit zusammengefaßt werden.

Vorzugsweise liegt wenigstens eine blauempfindliche Schicht oberhalb der grün- und rotempfindlichen Schichten und ist von diesen durch eine Gelbfilterschicht getrennt. Zusätzlich zu den lichtempfindlichen Schichten können weitere Schutz- und Zwischenschichten verwendet werden.

Soweit die Teilschichten gleicher spektraler Empfindlichkeit unterschiedliche Farbkupplerkonzentrationen aufweisen, werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymeren vorzugsweise in der Teilschicht mit höherer Farbkupplerkonzentration verwendet.

Die Teilschichten können zusätzlich die üblichen Bestandteile enthalten, wie z.B. Scavenger, DIR-Kuppler sowie auch DAR-Kuppler.

Außer den bereits genannten Schichten können weitere, nicht lichtempfindliche Hilfsschichten in dem erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial vorhanden sein, z.B. Haftschichten, Lichthofschutzschichten oder Deckschichten, insbesondere Zwischenschichten zwischen den lichtempfindlichen Schichten, wodurch die Diffusion von Entwickleroxidationsprodukten aus einer Schicht in eine andere wirksam unterbunden werden soll. Zu diesem Zweck können derartige Zwischenschichten ferner bestimmte Verbindungen enthalten, die mit Entwickleroxidationsprodukten zu reagieren vermögen. Derartige Schichten werden vorzugsweise zwischen benachbarten lichtempfindlichen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordnet. Auch kann in diese Zwischenschichten eine wenig empfindliche Silberhalogenidemulsion eingelagert sein, mit einem mittleren Korndurchmesser von etwa 0,1 µm oder kleiner, die Chlorid, Bromid und gegebenenfalls Iodid enthält. Eine solche Schicht wirkt sich besonders förderlich auf die Empfindlichkeit der angrenzenden Schichten aus. Die wenig empfindliche Silberhalogenidemulsion kann aber auch direkt in die lichtempfindlichen Schichten eingebracht sein.

Bei dem erfindungsgemäßen Material handelt es sich bevorzugt um ein Umkehrmaterial, welches nach bildmäßiger Belichtung einer Schwarz-Weiß- und dann einer Farbentwicklung unterworfen wird.

Den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten sind vorzugsweise Farbkuppler zugeordnet, die mit Farbentwickleroxidationsprodukten unter Bildung eines Farbstoffes reagieren können. Bevorzugt sind die Farbkuppler direkt benachbart zur Silberhalogenidemulsionsschicht und insbesondere in dieser selbst enthalten.

So kann die rotempfindliche Schicht beispielsweise einen Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes enthalten, in der Regel einen Kuppler vom Phenol- oder α-Naphtholtyp. Die grünempfindliche Schicht kann beispielsweise mindestens einen Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes enthalten, wobei üblicherweise Farbkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons verwendet werden. Die blauempfindliche Schicht kann beispielsweise mindestens einen Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes, in der Regel einen Farbkuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung enthalten.

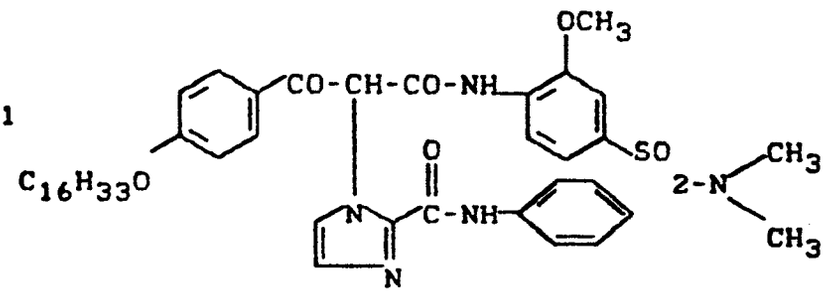
Bei den Farbkupplern kann es sich z.B. um 6-, 4- und um 2-Äquivalentkuppler handeln. Geeignete Kuppler sind beispielsweise bekannt aus den Veröffentlichungen "Farbkuppler" von W. Pelz in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band III, Seite 111 (1961), K. Venkataraman 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 Zeitschrift Research Disclosure Nr. 17643 vom Dezember 1978, Abschnitt VII, veröffentlicht von Industrial Opportunities Ltd., Homewell Havant, Hampshire, PO9 1 EF in Großbritannien.

Zur Verbesserung der Farbwidergabe können die üblichen Maskenkuppler verwendet werden. Das Aufzeichnungsmaterial kann weiterhin DIR-Verbindungen und weitere Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbentwickleroxidationsprodukten keinen Farbstoff ergeben, enthalten. Die von den DIR-Verbindungen abspaltbaren Inhibitoren können unmittelbar oder über nicht hemmende Zwischenverbindungen abgespalten werden.

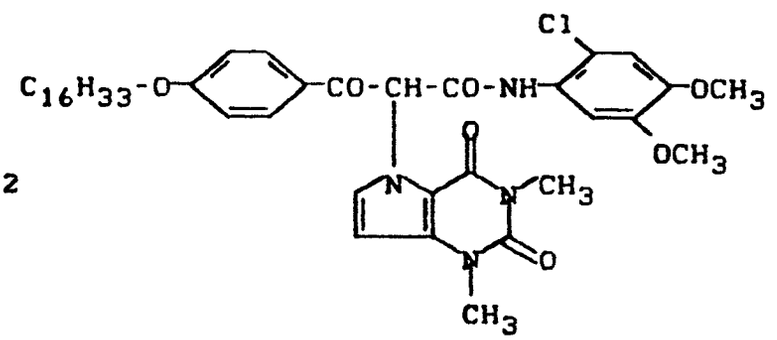
Verwiesen wird auf GB 953 454, US 3 632 345, US 4 248 962 und GB 2 072 363 und Research Disclosure Nr. 10226 vom Oktober 1972.

Beispiele für besonders geeignete Gelbkuppler sind in folgender Tabelle angegeben:

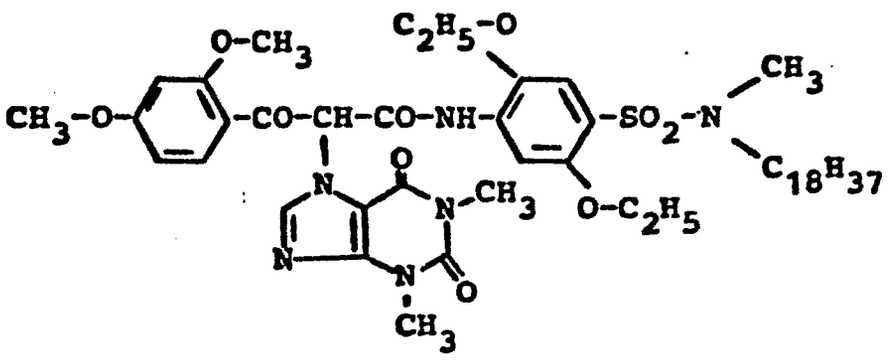
Y1



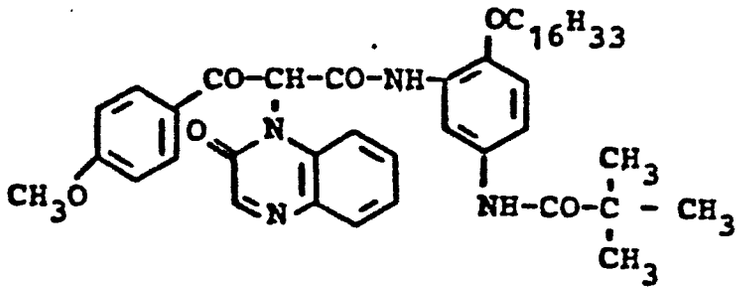
Y2



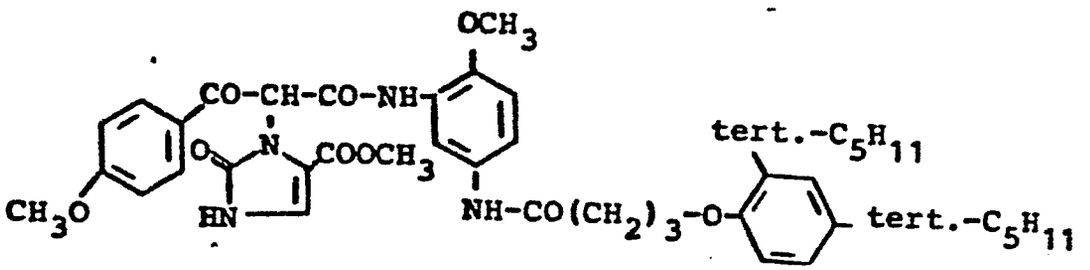
Y3



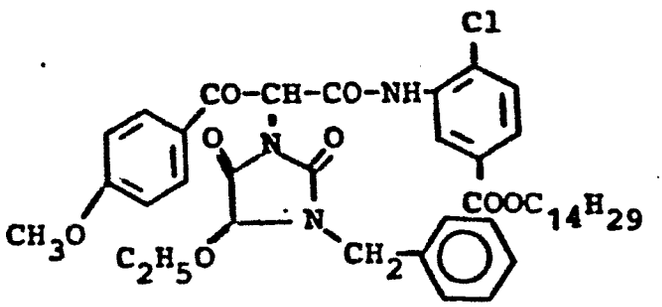
Y4



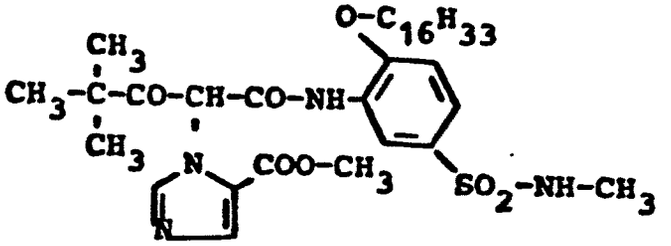
Y5



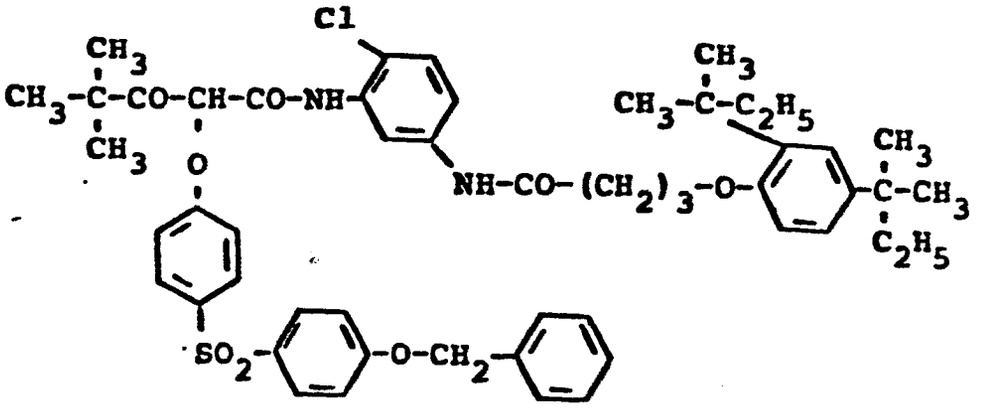
Y6



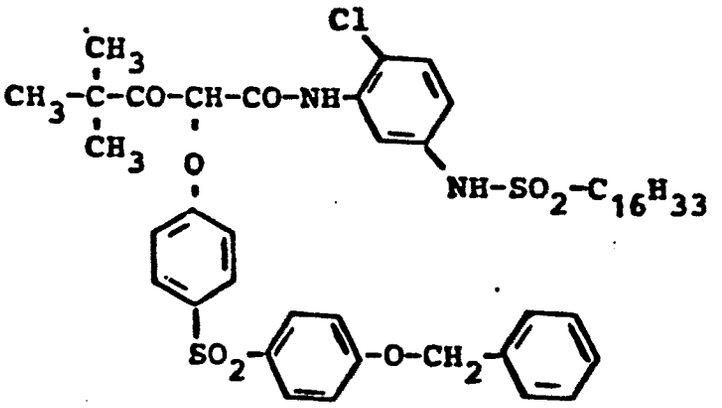
Y7



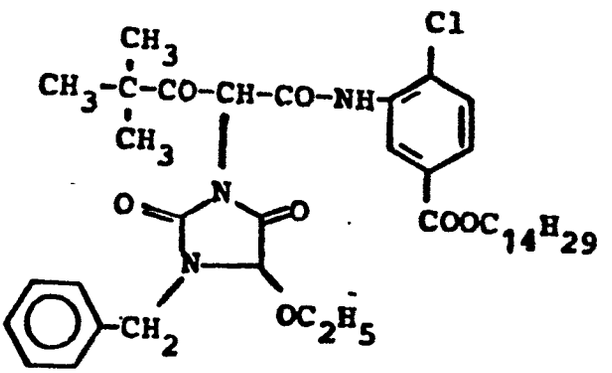
Y8



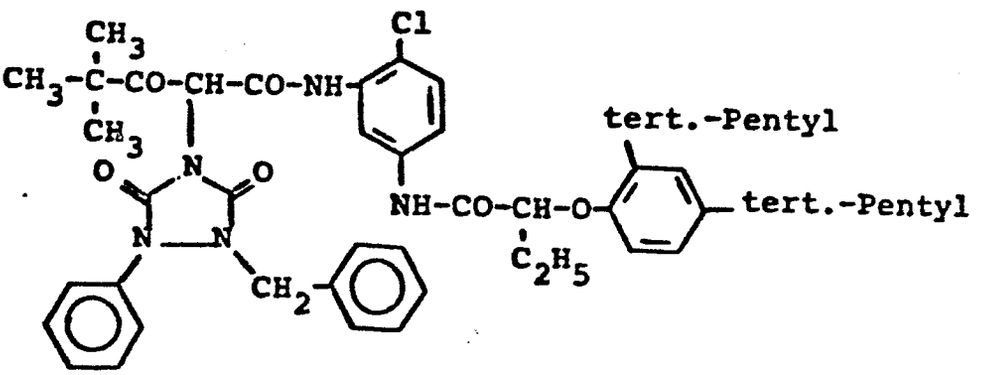
Y9



Y10

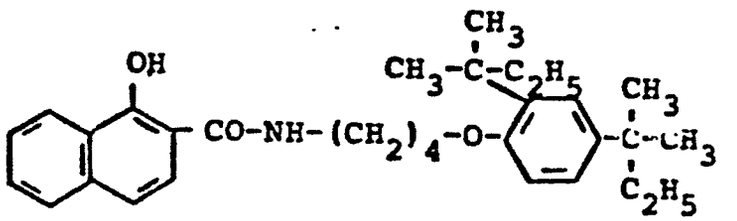


Y 11

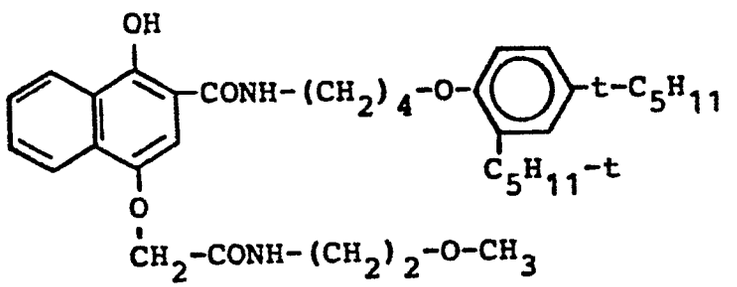


Beispiele für besonders geeignete Blaugrünkuppler sind in folgender Tabelle angegeben:

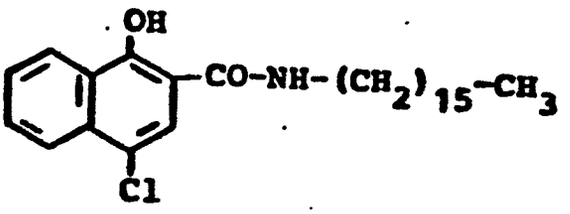
C1



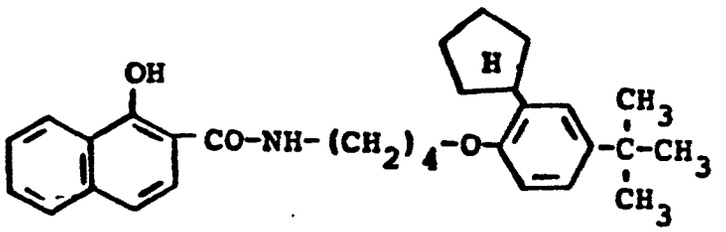
C2



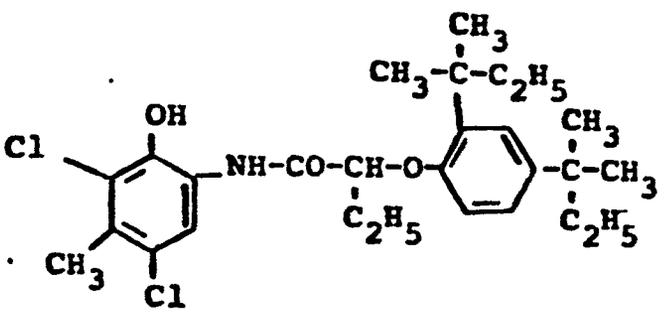
C3



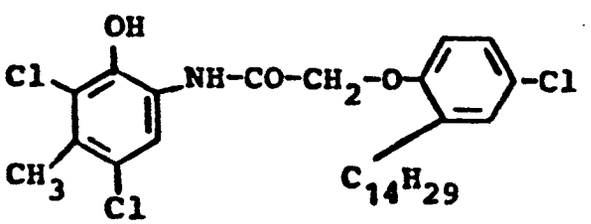
C4



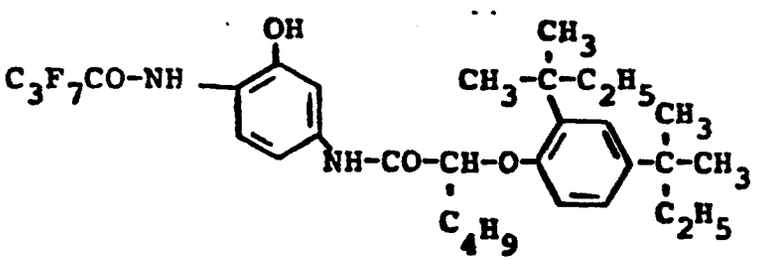
C5



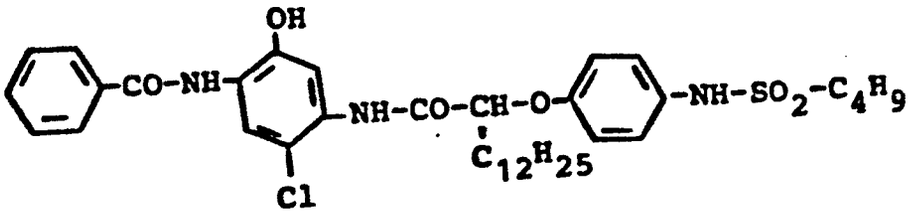
C6



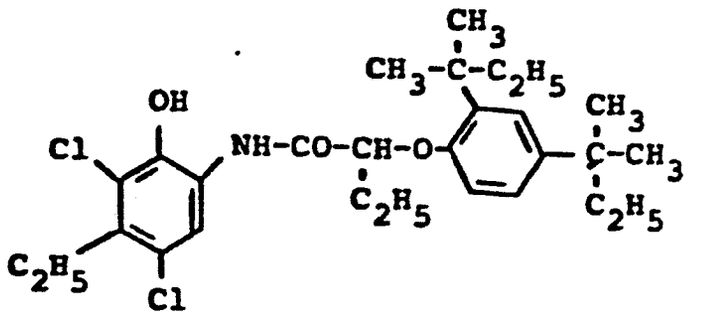
C7



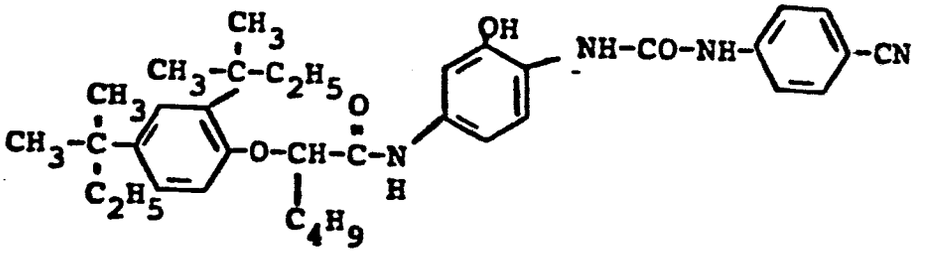
C8



C9

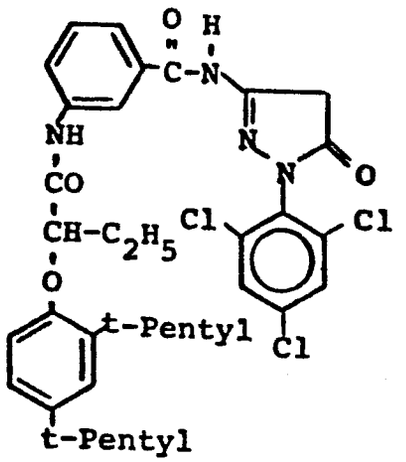


C10

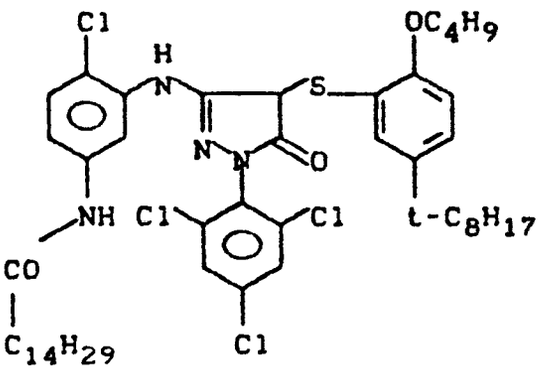


Typische Purpurkuppler sind im folgenden angegeben:

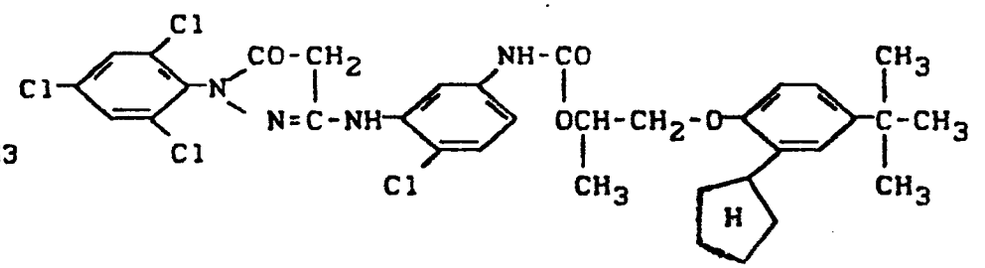
M1



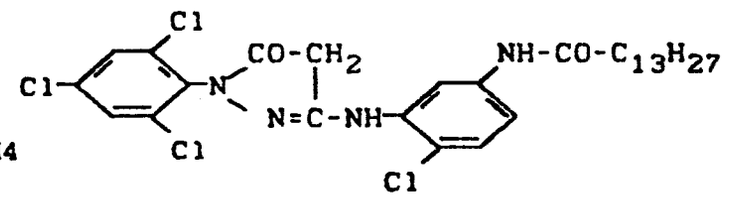
M2



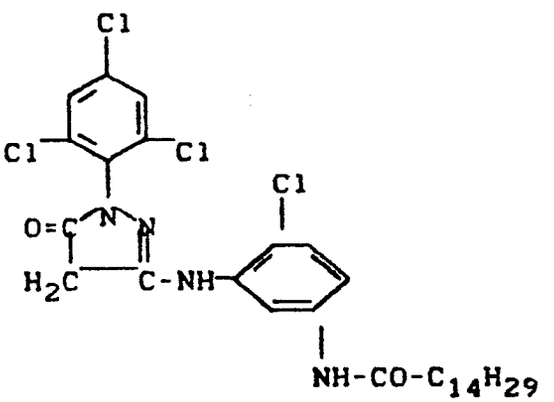
M3



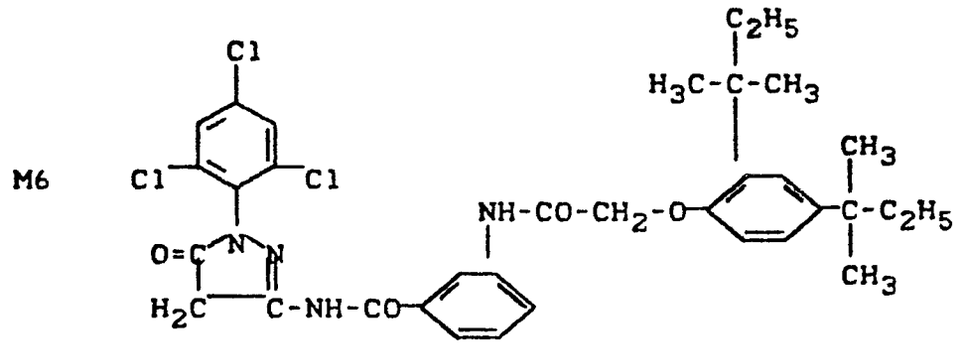
M4



M5



M6



Die verwendeten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen können als Halogenid Chlorid, Bromid und Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 12 Mol-% aus AgI, zu 0 bis 50 Mol-% aus AgCl und zu 50 bis 100 % aus AgBr. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um überwiegend kompakte Kristalle, die z.B. kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen. Sie lassen sich dadurch kennzeichnen, daß sie im wesentlichen eine Dicke von mehr als 0,2 µm aufweisen. Das durchschnittliche Verhältnis von Durchmesser zu Dicke ist bevorzugt kleiner als 8:1, wobei gilt, daß der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können alle oder einzelne Emulsionen aber auch im wesentlichen tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke größer als 8:1 ist. Bei den Emulsionen kann es sich um monodisperse Emulsionen handeln, welche bevorzugt eine mittlere Korngröße von 0,3 µm bis 1,2 µm aufweisen. Die Silberhalogenidkörner können einen geschichteten Kornaufbau aufweisen.

Die Emulsionen können chemisch sensibilisiert sein. Zur chemischen Sensibilisierung der Silberhalogenidkörner sind die üblichen Sensibilisierungsmittel geeignet. Besonders bevorzugt sind schwefelhaltige Verbindungen, beispielsweise Allylisothiocyanat, Allylthioharnstoff und Thiosulfate. Geeignet als chemische Sensibilisatoren sind auch Edelmetalle bzw. Edelmetallverbindungen wie Gold, Platin, Palladium, Iridium, Ruthenium oder Rhodium. Diese Methode der chemischen Sensibilisierung ist in dem Artikel von R. Koslowsky, Z.Wiss.Phot. 46, 65-72 (1951), beschrieben. Es ist ferner möglich, die Emulsionen mit Polyalkylenoxid-Derivaten zu sensibilisieren. Verwiesen wird weiter auf die oben angegebene Research Disclosure Nr. 17 643, Abschnitt III.

Die Emulsionen können in an sich bekannter Weise optisch sensibilisiert werden, z.B. mit den üblichen Polymethinfarbstoffen, wie Neutrocyaninen, basischen oder sauren Carbocyaninen, Rhodacyaninen, 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. 17 643, Abschnitt IV.

Es können die üblichen 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 Verbin-

dungen 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. 17 643 in Abschnitt IV angegeben. Geeignete Verbindungen zur Verbesserung der Formalinbeständigkeit sind in der US-A 464 463 angegeben.

Das Aufzeichnungsmaterial kann Stabilisatoren gegen sichtbares und UV-Licht sowie zur Verbesserung der Lagerungsstabilität enthalten, die gegebenenfalls in polymerer Form vorliegen können. Besonders gute Stabilisatoren in diesem Sinne sind z.B. Aminoallylidenmalonitrile.

Die zusätzlichen Bestandteile des fotografischen Materials können nach üblichen, bekannten Methoden eingearbeitet werden. Wenn es sich um wasser- oder alkalilösliche Verbindungen handelt, können sie in Form von wäßrigen Lösungen, gegebenenfalls unter Zusatz von mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln wie Ethanol, Aceton oder Dimethylformamid, zugesetzt werden. Wenn sie wasser- bzw. alkaliunlöslich sind, können sie in an sich bekannter Weise in dispergierter Form in die Aufzeichnungsmaterialien eingearbeitet werden. Zum Beispiel kann man eine Lösung dieser Verbindungen in einem niedrig siedenden organischen Lösungsmittel direkt mit der Silberhalogenidemulsion oder zunächst mit einer wäßrigen Gelatinelösung vermischen und darauf das organische Lösungsmittel entfernen. Die so erhaltene Dispersion der jeweiligen Verbindung kann anschließend mit der Silberhalogenidemulsion vermischt werden. Gegebenenfalls verwendet man zu-

sätzlich noch sogenannte Ölformer, in der Regel höhersiedende organische Verbindungen, die die zu dispergierenden Verbindungen in Form öliger Tröpfchen einschließen.

Verwiesen wird in diesem Zusammenhang beispielsweise auf die US-Patentschriften 2 322 027, 2 533 514, 3 689 271, 3 764 336 und 3 765 897. Es ist auch möglich, z.B. Kuppler in Form beladener Latices einzubauen, siehe DE-OS 2 541 274 und EP-A 14 921. Weiterhin können die Bestandteile auch als Polymere im Material festgelegt werden, siehe z.B. DE-OS 2 044 992, US 3 370 952 und US 4 080 211.

Für die erfindungsgemäßen Materialien können die üblichen Schichtträger verwendet werden, siehe Research Disclosure Nr. 17 643, Abschnitt XVII.

Als Schutzkolloid bzw. Bindemittel für die Schichten des Aufzeichnungsmaterials sind die üblichen hydrophilen filmbildenden Mittel geeignet, z.B. Proteine, insbesondere Gelatine. Begußhilfsmittel und Weichmacher können verwendet werden. Verwiesen wird auf die in der oben angegebenen Research Disclosure 17 643 in Abschnitt IX, XI und XII angegebenen Verbindungen.

Die Schichten des fotografischen Materials können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise 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 Hochtemperatur-

verarbeitung geeignet sind. Es ist ferner möglich, die fotografischen Schichten mit Härtern der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten oder mit Härtern vom Vinylsulfon-Typ. Weitere geeignete Härtungsmittel sind aus den deutschen Offenlegungsschriften 2 439 551, 2 225 230, 2 317 672 und aus der oben angegebenen Research Disclosure 17 643, Abschnitt XI bekannt.

Weitere geeignete Zusätze werden in der Research Disclosure 17 643 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)-ethyl-anilinsulfathydrat; 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-β-hydroxyethylanilinsulfat; 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. Fe^{3+}-Salze und Fe^{3+}-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 einem transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat wurden zur Herstellung der Schichtaufbauten jeweils folgende Schichten in der hier angegebenen Reihenfolge aufgetragen.

Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m^2. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen $AgNO_3$ angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen der beschriebenen Materialien waren mit 0,5 g 4-Hyroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pro 100 g $AgNO_3$ stabilisiert.

1. Schicht: (Antihaloschicht)
Schwarzes kolloidales Silbersol mit 1,5 g Gelatine und 0,33 g Ag.

2. Schicht: (Zwischenschicht)
0,6 g Gelatine.

3. Schicht: (Silberhalogenidemulsionsschicht)
Die Schichtaufbauvariante 1 enthielt in dieser Schicht 3,0 g einer Ag(Br,J)-Emulsion mit 3 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 0,45 µm und 2,4 g Gelatine. Ferner enthielt diese 3. Schicht 1,8 g Blaugrünkuppler C7, emulgiert (1 Gewichtsteil Kuppler mit 0,5 Gewichtsteilen Ölbildner).

Die Schichtaufbauvariante 2 unterscheidet sich von der Variante 1 durch den Zusatz von 17 g der erfindungsgemäßen Verbindung A je Mol Silberhalogenid. Außerdem enthielt die 3. Schicht die für Variante 1 aufgeführten Bestandteile zur Erzielung gleicher Gradation und Farbdichte in einer um den Faktor 1,03 erhöhten Menge.

Die Schichtaufbauvariante 3 unterscheidet sich von der Variante 1 durch den Zusatz von 34 g der Verbindung A je Mol Silberhalogenid. Außerdem enthielt die 3. Schicht alle für Variante 1 aufgeführten Bestandteile zur Erzielung gleicher Gradation und Farbdichte in einer um den Faktor 1,06 erhöhten Menge.

Die Schichtaufbauvariante 4 unterscheidet sich von der Variante 1 durch den Zusatz von 51 g der Verbindung A je Mol Silberhalogenid. Außerdem enthielt die 3. Schicht alle für Variante 1 aufgeführten Bestandteile zur Erzielung gleicher Gradation und Farbdichte in einer um den Faktor 1,10 erhöhten Menge.

Die Schichtaufbauvariante 5 unterscheidet sich von der Variante 1 durch den Zusatz von 68 g der Verbindung A je Mol Silberhalogenid. Außerdem enthielt die 3. Schicht alle für Variante 1 aufgeführten Bestandteile zur Erzielung gleicher Gradation und Farbdichte in einer um den Faktor 1,17 erhöhten Menge.

4. Schicht: (Schutzschicht)
1,2 g Gelatine.

5. Schicht: (Härtungsschicht)
1,5 g Gelatine
0,7 g eines üblichen Härtungsmittels.

Die Materialien wurden hinter einem Stufenkeil mit weißem Licht belichtet und dann einer üblichen Color-Umkehr-Entwicklung, siehe Beispiel 2 der EP-A-62 202 unterzogen. Die so hergestellten und entwickelten Proben wurden bei 80°C und 40% relativer Luftfeuchtigkeit dunkel gelagert. Die maximale Farbdichte der Proben wurde frisch und im Abstand von jeweils 7 Tagen gemessen und die relativen Dichten bestimmt. Dabei zeigte sich eine deutliche, von der Konzentration der erfindungsgemäßen Verbindung in der farbkupplerhaltigen Schicht abhängige Dunkelstabilitätsverbesserung der entsprechenden Bildfarbstoffe.

Außerdem zeigte sich überraschenderweise eine Abnahme des Niedrigintensitäts-Reziprozitätsfehlers mit zunehmender Konzentration der erfindungsgemäßen Verbindung in den farbkupplerhaltigen Schichten.

Die Ergebnisse sind folgender Tabelle B1 zu entnehmen.

Tabelle B 1

t = Dunkellagerdauer in Tagen bei T = 80°C und 40% relativer Feuchte		Dichte nach x Tagen 0 frisch	7	14	21	28	35	42	Reziprozitätsfehler Empfindlichkeit bei Belichtung t = 1/20 sec	Empfindlichkeit bei Belichtung t = 13 sec	ΔE=Reziprozitätsfehler
Probe 1	D_{max}[D.E.]	271	265	251	244	238	228	219	36,4 = 100 %	31,1 = 85 %	-53, = -15 %
ohne Zusatz	$\overline{D_{rel.}}$[%]	100	98	93	90	88	84	81			
Probe 2	D_{max}[D.E.]	264	259	251	240	238	227	219	37,1 = 100 %	32,6 = 88 %	-4,5 = -12 %
17 g A je Mol AgX	$\overline{D_{rel.}}$[%]	100	98	95	91	90	86	83			
Probe 3	D_{max}[D.E.]	265	264	260	254	249	239	233	37,0 = 100 %	32,8 = 89 %	-4,2 = -11 %
34 g A je Mol AgX	$\overline{D_{rel.}}$[%]	100	100	98	96	94	90	88			
Probe 4	D_{max}[D.E.]	252	256	254	253	251	247	239	36,9 = 100 %	33,0 = 89 %	-3,9 = -11 %
51 g A je Mol AgX	$\overline{D_{rel.}}$[%]	100	101	101	100	100	98	95			
Probe 5	D_{max}[D.E.]	286	289	292	289	287	285	280	36,6 = 100 %	33,1 = 90 %	-3,5 = -10 %
68 g A je Mol AgX	$\overline{D_{rel.}}$[%]	100	101	102	101	100	100	98			

020/400

Beispiel 2

Auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat wurden zur Herstellung dieser drei Schichtaufbauten jeweils folgende Schichten in der hier angegebenen Reihenfolge aufgetragen.

Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf $1m^2$. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen $AgNO_3$ angegeben.

Alle Silberhalogenidemulsionen dieses Materials waren mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pro 100 g $AgNO_3$ stabilisiert.

1. Schicht: (Antihaloschicht)
Schwarzes kolloidales Silbersol mit 1,5 g Gelatine und 0,33 g Ag

2. Schicht: (Zwischenschicht)
0,6 g Gelatine

3. Schicht: (niedrigempfindliche, rotsensibilisierte Schicht)
Die drei Schichtaufbau-Varianten 10, 11 und 12 enthielten in dieser 3. Schicht jeweils 1,20 g einer Ag(Br,J)-Emulsion mit 4 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 0,30 µm, spektral sensibilisiert für den roten Spektralbereich, und 1,20 g Gelatine. Ferner

enthielt diese 3. Schicht 0,36 g Blaugrünkuppler C1, emulgiert mit gleichen Gewichtsteilen Ölbildner.
Bei der Schichtaufbauvariante 11 enthielt diese 3. Schicht zusätzlich 20 g der Verbindung A je Mol Silberhalogenid.

4. Schicht: (rotsensibilisierte Silberhalogenid-Zwischenschicht)
Die drei Schichtaufbau-Varianten 10, 11, 12 enthielten in dieser 4. Schicht jeweils 0,20 g einer Ag(Br,J)-Emulsion mit 4 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 0,05 µm, spektral sensibilisiert für den roten Spektralbereich, und 0,50 g Gelatine. Ferner enthielt diese 4. Schicht 0,10 g 2,5-Diisooctylhydrochinon.

5. Schicht: (hochempfindliche, rotsensibilisierte Schicht)
Die Schichtaufbauvariante 10 enthielt in dieser 5. Schicht 2,20 g einer Ag(Br,J)-Emulsion mit 3 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 0,8 µm, Spektral rot sensibilisiert, 1,90 g Gelatine und 1,30 g des Blaugrün-Kupplers C1, emulgiert (1 Gewichtsteil des Farbkupplers mit 0,5 Gewichtsteil Trikresylphosphat).
Bei der Schichtaufbau-Variante 11 enthielt diese 5. Schicht zusätzlich 15 g der Ver-

bindung A je Mol Silberhalogenid. Außerdem enthielt die 5. Schicht die für Variante 10 aufgeführten Bestandteile zur Erzielung gleicher Gradation und Farbdichte in einer um den Faktor 1,03 erhöhten Menge.
Bei der Schichtaufbau-Variante 12 enthielt diese 5. Schicht zusätzlich 30 g der Verbindung A je Mol Silberhalogenid. Außerdem enthielt die 5. Schicht die für Variante 10 aufgeführten Bestandteile zur Erzielung gleicher Gradation und Farbdichte in einer um den Faktor 1,05 erhöhten Menge.

6. Schicht: (Zwischenschicht)
1,10 g Gelatine und 0,50 g 2,5-Diisooctylhydrochinon.

7. Schicht: (niedrigempfindliche, grünsensibilisierte Schicht)
Die drei Schichtaufbau-Varianten 10, 11 und 12 enthielten jeweils 1,40 g $AgNO_3$ einer Ag(Br,J)-Emulsion mit 4 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 0,30 µm, Spektral grün sensibilisiert, und 1,0 g Gelatine. Außerdem enthielt diese Schicht 0,35 g des Purpurkupplers M1 als Emulgat (1 Gewichtteil Farbkuppler emulgiert mit 0,5 Gewichtsteil Trikresylphosphat).

8. Schicht: (grünsensibilisierte Silberhalogenid-Zwischenschicht)

Die drei Schichtaufbauvarianten 10, 11, 12 enthielten in dieser 8. Schicht jeweils 0,20 g einer Ag(Br,J)-Emulsion mit 4 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 0,05 µm, spektral sensibilisiert für den grünen Spektralbereich und 0,50 g Gelatine. Ferner enthielt diese 8. Schicht 0,10 g 2,5-Diisooctylhydrochinon.

9. Schicht: (hochempfindliche, grünsensibilisierte Schicht)
Die drei Schichtaufbauvarianten 10, 11 und 12 enthielten in dieser 9. Schicht jeweils 1,40 g $AgNO_3$ einer Ag(Br,J)-Emulsion mit 3 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 0,8 µm, spektral grün sensibilisiert, 1,3 g Gelatine, 1,12 g des gleichen Purpur-Kupplers M1 wie in Schicht Nr. 7, emulgiert wie dort angegeben.

10. Schicht: (Gelbfilterschicht)
Gelbes kolloidales Silbersol mit 0,18 g Ag und 1,0 g Gelatine sowie 0,30 g 2,5-Diisooctylhydrochinon.

11. Schicht: (niedrigempfindliche, blauempfindliche Schicht)
Die Schichtaufbauvariante 10 enthielt in dieser 11. Schicht 0,50 g einer spektral

blausensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion mit 4 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 0,30 µm und 0,70 g Gelatine. Außerdem enthält diese 11. Schicht 0,6 g Gelbkuppler Y1, emulgiert im Gewichtsverhältnis 1:0,5 mit Trikresylphosphat.
Bei der Schichtaufbauvariante 11 enthielt diese Schicht zusätzlich 20 g der Verbindung A je Mol Silberhalogenid.
Bei der Schichtaufbauvariante 12 enthielt diese Schicht zusätzlich 40 g der Verbindung A je Mol Silberhalogenid.

12. Schicht: (hochempfindliche, blauempfindliche Schicht)
Die Schichtaufbauvariante 10 enthielt in dieser 12. Schicht 1,10 g einer Spektral blau sensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion mit 3 Mol-% AgJ, mittlerer Korndurchmesser = 0,8 µm, 1,50 g Gelatine und 1,3 g des Gelbkupplers Y1, emulgiert wie in Schicht 11 beschrieben.
Bei der Schichtaufbau-Variante 11 enthielt diese Schicht zusätzlich 15 g der Verbindung A je Mol Silberhalogenid. Außerdem enthielt die 12. Schicht die für Variante 10 aufgeführten Bestandteile zur Erzielung gleicher Gradation und Farbdichte in einer um den Faktor 1,03 erhöhten Menge.

Bei der Schichtaufbau-Variante 12 enthielt diese 12. Schicht zusätzlich 30 g der Verbindung A je Mol Silberhalogenid. Außerdem enthielt die Schicht die für Variante 10 aufgeführten Bestandteile zur Erzielung gleicher Gradation und Farbdichte in einer um den Faktor 1,05 erhöhten Menge.

13. Schicht: (blausensibilisierte Schicht)
Die drei Schichtaufbauvarianten 10, 11, 12 enthielten jeweils 0,20 g einer Ag(Br,J)-Emulsion mit 4 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 0,05 µm, spektral sensibilisiert für den blauen Spektralbereich und 0,50 g Gelatine. Ferner enthielt diese Schicht 0,5 g eines üblichen UV-Absorbers.

14. Schicht: (Schutzschicht)
0,7 g Gelatine

15. Schicht: (Härtungsschicht)
1,5 g Gelatine und
0,7 g eines üblichen Härtungsmittels.

Das Material wurde wie in Beispiel 1 angegeben belichtet und verarbeitet. Die erhaltenen Ergebnisse für die Blaugründichte und das Reziprozitätsfehler im blaugrünen Spektralbereich sind folgender Tabelle B2 zu entnehmen:

Tabelle B 2

Schichtaufbauvarianten 10, 11, 12		Dichte nach x Tagen							Reziprozitätsfehler			
t = Dunkellagerdauer in Tagen bei T = 80°C und 40% relativer Feuchte		0 frisch	7	14	21	28	35	42	Empfindlichkeit bei Belichtung t [sec] 1/20	13	Empfindlichkeits-differenz ΔE ΔE [DIN]	ΔE [%]
Probe 10	D_{max}	318	296	283	280	273	258	238	bg 25,3	19,8	-5,5	-22
ohne Zusatz	$D_{rel.}$	100	93	89	88	86	81	75				
Probe 11	D_{max}	320	313	304	294	287	278	262	bg 25,4	20,5	-4,9	-19
	$D_{rel.}$	100	98	95	92	90	87	82				
Probe 12	D_{max}	309	308	300	294	287	278	263	bg 25,5	21,0	-4,5	-18
	$D_{rel.}$	100	100	97	95	93	90	85				

020774.00

Beispiel 3

Auf einem transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat wurden zur Herstellung der Schichtaufbauten jeweils folgende Schichten in der hier angegebenen Reihenfolge aufgetragen.

Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m^2. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen $AgNO_3$ angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen der beschriebenen Materialien waren mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pro 100 g $AgNO_3$ stabilisiert.

1. Schicht: (Antihaloschicht)
Schwarzes kolloidales Silbersol mit 1,5 g Gelatine und 0,33 g Ag.

2. Schicht (Zwischenschicht)
0,6 g Gelatine.

3. Schicht: (Silberhalogenidemulsionsschicht)
Die Schichtaufbauvariante 21 enthielt in dieser Schicht 2,20 g einer Ag(Br,J)-Emulsion mit 3 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 0,45 µm und 2,90 g Gelatine. Ferner enthielt diese 3. Schicht 1,80 g Purpurkuppler M1, emulgiert (1 Gewichtsteil Kuppler mit 1,0 Gewichtsteilen Ölbildner).

Die Schichtaufbauvariante 22 unterscheidet sich von der Variante 21 durch den Zusatz von 17 g der Verbindung A je Mol Silberhalogenid. Außerdem enthielt die 3. Schicht die für Variante 21 aufgeführten Bestandteile zur Erzielung gleicher Gradation und Farbdichte in einer um den Faktor 1,04 erhöhten Menge.

Die Schichtaufbauvariante 23 unterscheidet sich von der Variante 21 durch den Zusatz von 34 g der Verbindung A je Mol Silberhalogenid. Außerdem enthielt die 3. Schicht alle für Variante 21 aufgeführten Bestandteile zur Erzielung gleicher Gradation und Farbdichte in einer um den Faktor 1,08 erhöhten Menge.

Die Schichtaufbauvariante 24 enthielt in dieser Schicht 2,30 g einer Ag(Br,J)-Emulsion mit 3 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 0,45 µm und 2,50 g Gelatine. Ferner enthielt diese 3. Schicht 1,84 g Purpurkuppler M2, emulgiert (1 Gewichtsteil Kuppler mit 1,0 Gewichtsteilen Ölbildner).

Die Schichtaufbauvariante 25 unterscheidet sich von der Variante 24 durch den Zusatz von 34 g der Verbindung A je Mol Silberhalogenid. Außerdem enthielt die 3. Schicht die für Variante 21 aufgeführten Bestandteile zur Erzielung gleicher Gradation und Farbdichte in einer um den Faktor 1,08 erhöhten Menge.

Die Schichtaufbauvariante 26 enthielt in dieser Schicht 2,30 einer Ag(Br,J)-Emulsion mit 3 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 0,45 µm und 2,60 Gelatine. Ferner enthielt diese 3. Schicht 1,84 g Purpurkuppler M1, emulgiert (1 Gewichtsteil Kuppler mit 0,45 Gewichtsteilen Ölbildner).

Die Schichtaufbauvariante 27 unterscheidet sich von der Variante 26 durch den Zusatz von 34 g der Verbindung A je Mol Silberhalogenid. Außerdem enthielt die 3. Schicht alle für Variante 21 aufgeführten Bestandteile zur Erzielung gleicher Gradation und Farbdichte in einer um den Faktor 1,08 erhöhten Menge.

4. Schicht: (Schutzschicht)
1,2 g Gelatine.

5. Schicht: (Härtungsschicht)
1,5 g Gelatine
0,7 g eines üblichen Härtungsmittels.

Die Materialien wurden hinter einem Stufenkeil mit weißem Licht belichtet und dann einer üblichen Color-Umkehr-Entwicklung, siehe Beispiel 2 der EP-A-62 202 unterzogen. Die so hergestellten und entwickelten Proben wurden bei 80° C und 40 % relativer Luftfeuchtigkeit dunkel gelagert. Die maximale Farbdichte der Proben wurde frisch und im Abstand

von jeweils 7 Tagen gemessen und die relativen Dichten bestimmt. Dabei zeigte sich eine deutliche, von der Konzentration der erfindungsgemäßen Verbindung in der farbkupplerhaltigen Schicht abhängige Dunkelstabilitätsverbesserung der entsprechenden Bildfarbstoffe.

Die Ergebnisse sind folgender Tabelle B3 zu entnehmen.

Tabelle B 3

Schichtaufbauvarianten 21, 22, 23, 24		Dichte nach x Tagen						
t = Dunkellagerdauer in Tagen bei T = 80°C und 40% relativer Feuchte		0 frisch	7	14	21	28	35	42
Probe 21	D_{max}	297	282	271	255	245	235	229
ohne Zusatz	$D_{rel.}$	100	95	91	86	82	79	77
Probe 22	D_{max}	303	302	298	285	267	261	248
	$D_{rel.}$	100	100	98	94	88	86	82
Probe 23	D_{max}	325	333	333	322	307	299	290
	$D_{rel.}$	100	102	102	99	94	92	89
Probe 24	D_{max}	313	300	291	280	273	257	250
ohne Zusatz	$D_{rel.}$	100	96	93	89	87	82	80

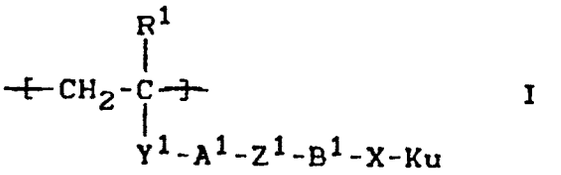
Tabelle B 3

Schichtaufbauvarianten 25, 26, 27		Dichte nach x Tagen						
t = Dunkellagerdauer in Tagen bei T = 80° C und 40% relativer Feuchte		0 frisch	7	14	21	28	35	42
Probe 25	D_{max}	318	327	322	312	303	289	283
	$D_{rel.}$	100	103	101	98	95	91	89
Probe 26	D_{max}	359	345	338	334	330	312	298
	$D_{rel.}$	100	96	94	93	92	87	83
Probe 27	D_{max}	387	391	390	390	388	375	356
	$D_{rel.}$	100	101	101	101	100	97	92

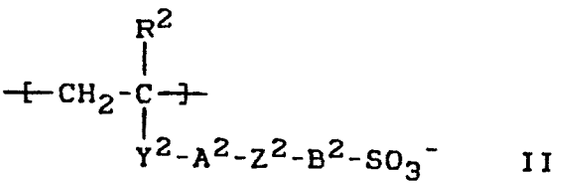
Patentansprüche:

1. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit wenigstens einer rot-, einer grün- und einer blauempfindlichen farbkupplerhaltigen Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einem polymeren Weißkuppler, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens in einer rot- und/oder grünempfindlichen Schicht ein Polymer enthalten ist, welches wiederkehrende Einheiten I mit einem 5-Pyrazolon-Weißkupplerrest und wiederkehrende Einheiten II mit einem Sulfonsäurerest aufweist.

2. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere wiederkehrende Einheiten I und II folgender Formel enthält:



I



II

worin bedeuten

R^1, R^2: gleich oder verschieden: Wasserstoff, Alkyl mit 1-4 C-Atomen, Halogen,

Y^1, Y^2: gleich oder verschieden: zweiwertige funktionelle Gruppe oder eine chemische Bindung,

A^1, A^2: gleich oder verschieden: ein zweiwertiges organisches Bindeglied oder eine chemische Bindung,

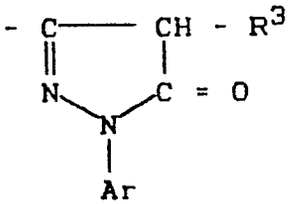
Z^1, Z^2: gleich oder verschieden: eine zweiwertige funktionelle Gruppe oder eine chemische Bindung,

B^1, B^2: gleich oder verschieden: ein zweiwertiges organisches Bindeglied oder eine chemische Bindung

X: eine zweiwertige organische Gruppe,

Ku: ein 5-Pyrazolon-Weißkupplerrest.

3. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest Ku folgender Formel III entspricht



III

worin

R^3: ein Substituent ist, der für Pyrazolon-Weißkuppler üblich ist und worin

Ar: ein gegebenenfalls substituierter Arylrest ist.

4. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Polymeren zusätzlich zu den wiederkehrenden Einheiten I und II polymerisierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen M enthaltensind.

5. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wiederkehrenden Einheiten I 10 bis 30, die wiederkehrenden Einheiten II 3 bis 20 und die polymerisierten ethylenisch ungesättigten Verbindungen M 87 bis 50 Gew.-% des Polymeren ausmachen.

6. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer in der Schicht in einer Menge von 1 bis 200 g pro Mol Silberhalogenid vorliegt.

7. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der das Polymer enthaltenden Schicht ein Farbkuppler vom Phenol-, α-Naphthol- oder 5-Pyrazolon-Typ enthalten ist.

8. Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder, dadurch gekennzeichnet, daß man das bildmäßig belichtete Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1 entwickelt und der üblichen Weiterverarbeitung unterzieht.