

② **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑴ Anmeldenummer: **87102112.7**

⑤ Int. Cl.⁴: **G03C 7/26** , **G03C 7/38**

⑵ Anmeldetag: **14.02.87**

⑶ Priorität: **26.02.86 DE 3606086**

⑷ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.09.87 Patentblatt 87/36

⑸ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

⑹ Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑺ Erfinder: **Sauerteig, Wolfgang, Dr.**
Walter-Flex-Strasse 1
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Renner, Günter, Dr.**
Wagnerstrasse 50
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Klötzer, Sieghart, Dipl.-Ing.**
Dellbrücker Hauptstrasse 203
D-5000 Köln 80(DE)
Erfinder: **Grimm, Jens-Peter, Dipl.-Ing.**
Scheidemannstrasse 21
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑽ **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

⑿ Ein Aufzeichnungsmaterial mit verbesserter Schärfe und Farbwiedergabe enthält eine oberliegende grünempfindliche Silberchloridemulsion mit einem geschichteten Kornaufbau wobei das Verhältnis von Durchmesser zur Dicke der Silberhalogenidkörner maximal 5 beträgt.

EP 0 234 460 A2

Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein hochempfindliches farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mehreren Silberhalogenidemulsionsschichten verbesserter Schärfe.

Es ist bekannt, zur Herstellung farbiger fotografischer Bilder Aufzeichnungsmaterialien zu verwenden, die auf einem Schichtträger rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten sowie nichtdiffundierende Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen, des purpurnen und des gelben Teilfarbenbildes enthalten, wobei jeweils die Farbe des erzeugten Teilfarbenbildes zur Spektralempfindlichkeit der Silberhalogenidemulsionsschicht komplementär ist. Gebräuchliche farbfotografische Materialien enthalten ferner weitere Schichten, wie insbesondere eine Gelbfilterschicht zwischen den oberliegenden blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten und den darunter liegenden grün- und rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten. Farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien mit Doppel- und Dreifachschichten für die verschiedenen Spektralbereiche sind aus der GB-PS 818 687, der DE-PS 1 121 470 und den US-Patentschriften 3 663 228 und 3 849 138 bekannt. Auch hier weist jeweils die obere der beiden für Licht des gleichen Spektralbereiches empfindlichen Teilschichten die höhere Empfindlichkeit auf.

Ein ähnlicher Aufbau ist aus der US-Defensive Publication T 860 004 bekannt.

Gemäß der DE-OS 2 018 341 und der US-PS 3 843 369 sollen zur Verbesserung der Körnigkeit eines Teilfarbenbildes drei Silberhalogenidemulsions-Teilschichten gleicher Spektralempfindlichkeit, aber unterschiedlicher Allgemeinempfindlichkeit verwendet werden, wobei jeweils jede empfindlichere Teilschicht vom Schichtträger weiter entfernt angeordnet ist als jede weniger empfindliche Teilschicht. Darüber hinaus wird in der mittleren und in der oberen Teilschicht eine maximale Farbdichte von höchstens 0,6 und zusammen von höchstens 1,0 erzielt, was man durch Reduzierung des Kupplergehaltes, d.h. durch Erhöhung des Verhältnisses von Silberhalogenid zu Kuppler erreichen kann.

Im allgemeinen weisen farbfotografische Materialien, insbesondere Farbnegativmaterialien, einen Aufbau auf, bei dem auf einem Träger in der angegebenen Reihenfolge wenigstens eine rotempfindliche Schicht, eine grünempfindliche Schicht, eine Gelbfilterschicht und eine blauempfindliche Schicht aufgetragen sind. Da das menschliche Auge im grünen Spektralbereich die größte Empfindlichkeit hat, übt das in der grünempfindlichen Schicht erzeugte Bild den größten Einfluß hinsichtlich der subjektiv wahrgenommenen Schärfe aus. Die Schärfe des in der grünempfindlichen Schicht erzeugten Bildes leidet aber bei dem oben angegebenen üblichen Aufbau unter der Lichtstreuung innerhalb der über der grünempfindlichen Schicht befindlichen blauempfindlichen Schichten. Um die Schärfe zu verbessern, wurde deshalb bereits vorgeschlagen, die grünempfindliche Schicht oberhalb der blauempfindlichen Schichten anzuordnen. Derartige Aufbauten sind beispielsweise in der DE-OS 2 427 491, der DE-AS 1 128 291 und der US-PS 2 344 084 beschrieben. Im Beispiel der DE-AS 1 128 291 befindet sich auf einem Träger (T) eine blauempfindliche Schicht (B), darüber eine Rotempfindliche Schicht (R), eine grünempfindliche Schicht (G) und als oberste Schicht eine Gelbfilterschicht (F). Bei einem derartigen Aufbau erreicht ein sehr großer Anteil des Blauen Lichtes nicht die blauempfindliche Schicht, da es in der darüberliegenden Gelbfilterschicht absorbiert wird. Aufzeichnungsmaterialien mit einer oberliegenden grünempfindlichen Schicht sind weiter aus der DE-OS 2 453 654 und der EP-OS-90 479 bekannt. Beim üblichen Einsatz von Silberbromidiodidemulsionen in einer oberliegenden grünempfindlichen Schicht ohne Verwendung einer darüberliegenden, blaues Licht absorbierenden Filterschicht verschlechtert sich die Farbtrennung blau/grün erheblich wegen der Eigenempfindlichkeit der an sich grünsensibilisierten Silberbromidiodidemulsionen im blauen Spektralbereich. Die Farbwiedergabe derartiger Aufzeichnungsmaterialien wird also außerordentlich verschlechtert. Wird eine blaues Licht absorbierende Filterschicht in einem derartigen Aufzeichnungsmaterial oberhalb der grünempfindlichen Schicht angeordnet, so wird zwar die schlechte Farbtrennung verbessert, aber die Blauempfindlichkeit wird, abhängig von der Filterdichte, verringert.

Aus der DE-OS 3 241 638 und DE-OS 3 241 645 sind bereits fotografische Aufzeichnungsmaterialien mit einer oberliegenden grünempfindlichen silberchloridreichen Silberhalogenidemulsion bekannt. Die Emulsionskörner haben im wesentlichen aber ein hohes Aspektverhältnis und führen in Folge ihrer großen Flächigkeit auch zu einer entsprechend groben Farbkörnigkeit.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, fotografische Aufzeichnungsmaterialien mit verbesserter Schärfe und verbesserter Farbwiedergabe bereitzustellen.

Es wurde nun ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit wenigstens jeweils einer grün-, blau- und rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und diesen zugeordneten Farbkupplern gefunden, bei dem eine grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht so angeordnet ist, daß sie bei der Belichtung dem abzubildenden Objekt von allen lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten am nächsten ist,

zu wenigstens 50 %, vorzugsweise zu wenigstens 90 % Silberhalogenidkörner enthält, die zu wenigstens 50 Mol-%, vorzugsweise zu wenigstens 80 Mol-% aus Silberchlorid bestehen, einen geschichteten Kornaufbau besitzen und eine Kristallform aufweisen, bei der das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke maximal 5 beträgt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Aufzeichnungsmaterial wenigstens
 5 zwei blau-, zwei grün- und zwei rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten und keine blaues Licht absorbierende Filterschicht.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen sind auf einem Schichtträger die folgenden Schichten aufgetragen (Aufbauten 1 bis 7). Dabei können zwischen, über und unter den einzelnen Schichten weitere Schichten angeordnet sein, insbesondere Hilfsschichten wie Antihalationsschichten, Härtungsschichten und
 10 Filterschichten:

Schichtaufbau

15 Aufbauten

	1	2	3	4	5	6	7
20	G	G	GG	G	g	g	GG
	R	g	G	g	G	G	BB
	B	R	g	B	GG	BB	RR
25	T	r	RR	b	r	GG	G
		B	R	R	R	RR	g
		b	r	r	RR	R	B
30		T	BB	T	BB	r	b
			B		B	B	R
			b		b	b	r
35			T		T	T	T

Hierbei bedeuten:

- r rotempfindliche Teilschicht, geringe Empfindlichkeit
- R rotempfindliche Teilschicht, mittlere Empfindlichkeit
- 40 RR rotempfindliche Teilschicht, höchste Empfindlichkeit
- g grünempfindliche Teilschicht, geringe Empfindlichkeit
- G grünempfindliche Teilschicht, mittlere Empfindlichkeit
- GG grünempfindliche Teilschicht, höchste Empfindlichkeit
- b blauempfindliche Teilschicht, geringe Empfindlichkeit
- 45 B blauempfindliche Teilschicht, mittlere Empfindlichkeit
- BB blauempfindliche Teilschicht, höchste Empfindlichkeit
- T Schichtträger, z.B. aus Cellulosetriacetat

Die erfindungsgemäß zu verwendenden silberchloridreichen Silberhalogenidemulsionen sind an sich bekannt.

Derartige Körner haben einen Kern und wenigstens eine den Kern umhüllende Schicht, die in ihren Eigenschaften vom Kern unterschieden ist (Core/Shell-Emulsionen). So ist aus der DE-AS 1 169 290 und der GB 1 027 146 bekannt, eine Silberchloridhülle auf einen Silberbromidkern zu fällen. Die DE-OS 2 308 239 und die US 3 935 014 beziehen sich auf Emulsionen zur Herstellung direkt positiver Bilder mit Silberhalogenidkörnern, die eine örtlich begrenzte Phase mit einem hohen Silberchloridgehalt aufweisen.

55 Aus der EP-OS 80 905 sind Silberhalogenidemulsionen mit silberchloridreichen Körnern bekannt, die an ihrer Oberfläche eine im wesentlichen aus Silberbromid bestehende Schicht aufweisen.

Bevorzugte Silberchloridemulsionen für die grünempfindliche Schicht entsprechen folgenden Ausführungsformen:

5 Ausführungsform I

Die Silberhalogenidemulsion enthält als Halogenid im wesentlichen Chlorid, wobei die Körner wenigstens eine Zone Z_{Br} mit einem hohen Bromidanteil aufweisen. Die Körner sind dadurch gekennzeichnet, daß

- 10 1. mindestens 60 Mol-% des Halogenids Chlorid ist,
2. der Bromidanteil in der Zone Z_{Br} wenigstens 50 Mol-% beträgt und
3. keine bromidreiche Zone Z_{Br} an der Oberfläche der Silberhalogenidkörner liegt.

Die silberbromidreiche Zone Z_{Br} kann als Kern oder als eine Schicht innerhalb des Silberhalogenidkorns vorliegen. Vorzugsweise befinden sich 20 Vol.-% des Silberhalogenids des Korns weiter vom Kristallzentrum entfernt als die silberbromidreiche Zone Z_{Br} .

Grundsätzlich können die Silberhalogenidkörner in der bromidreichen Zone Z_{Br} sowie in den anderen Bereichen als Halogenid Chlorid, Bromid, Iodid oder Gemische davon aufweisen. Der Übergang von der bromidreichen Zone Z_{Br} zu einer benachbarten Zone anderer Zusammensetzung kann scharf oder kontinuierlich erfolgen.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Chloridanteil am Gesamthalogenidgehalt wenigstens 85, insbesondere wenigstens 90 Mol-%. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besteht die silberbromidreiche Zone Z_{Br} im wesentlichen, z.B. zu wenigstens 90 %, oder ausschließlich aus Silberbromid.

25 Ausführungsform II

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform besteht die Silberhalogenidemulsion der grünempfindlichen Schicht aus Körnern, die als Halogenid im wesentlichen Chlorid enthalten und deren Körner einen geschichteten Kornaufbau aus wenigstens zwei Bereichen unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung
30 -z.B. einem Kern und wenigstens einer Hülle -aufweisen. Die Silberhalogenidkörner sind dadurch gekennzeichnet, daß

1. mindestens 60 Mol-% des Halogenids Chlorid ist und
- 35 2. mindestens ein Bereich B wenigsten 10 Mol-% Silberbromid, vorzugsweise wenigstens 25 Mol-% Silberbromid, aber weniger als 50 Mol-% Silberbromid enthält.

Der Bereich B kann sowohl als Kern sowie als Hülle um einen Kern vorliegen. Bevorzugt enthalten die Körner einen von wenigstens einem Bereich B eingehüllten Kern. In diesem Fall kann der Bereich B als Hülle innerhalb des Silberhalogenidkorns oder an der Oberfläche der Kristalls vorliegen.

40 In einer speziellen Ausführungsform wird der Kristallkern nacheinander mit zwei silberbromidhaltigen Hüllen versehen, wobei sich der Bromidgehalt der beiden Hüllen deutlich unterscheidet.

Vorzugsweise befindet sich eine bromidhaltige Hülle mit einer örtlichen Konzentration von 30 bis 45 Mol-% Bromid an der Kristalloberfläche des chloridreichen Silberhalogenidkristalls.

In einer weiteren Ausführungsform beträgt die Bromidkonzentration bezogen auf das Gesamthalogenid
45 3 bis 8 Mol-%.

Unabhängig von der Ausführungsform können die Silberhalogenidkörner in der grünempfindlichen Schicht im Kern sowie in den anderen Bereichen als Halogenid Chlorid, Bromid, Iodid oder Gemische davon aufweisen. Der Übergang von einem Bereich zu einem benachbarten Bereich anderer Zusammensetzung kann scharf oder kontinuierlich erfolgen.

50 In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Chloridanteil am Gesamthalogenidgehalt wenigstens 85, insbesondere wenigstens 90 Mol-%.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Silberhalogenidemulsionen für die grünempfindliche Schicht können mittels der üblichen Verfahrensweisen (z.B. Einfacheinlauf, Doppeleinlauf, mit konstantem oder beschleunigtem Stoffzufluß) hergestellt werden. Besonders bevorzugt ist die Herstellung nach dem Doppeleinlaufverfahren unter Steuerung des pAg-Wertes. Verwiesen wird auf die Zeitschrift Research Disclosure Nr. 17643 vom Dezember 1978, Abschnitte I und II, veröffentlicht von Industrial Opportunities Ltd., Homewell Habant, Hampshire, PO9 1 EF in Großbritannien.

Die Fällung der Silberhalogenidemulsionen kann in Gegenwart von Dotierungsmitteln wie Cadmium, Blei, Kupfer oder Zink erfolgen, wie sie z.B. in der EP-OS 17 148 beschrieben ist.

Während der Fällung können auch Substanzen, die üblicherweise als Reifmittel eingesetzt werden, zugegeben sein: z.B. Verbindungen von Schwefel, Selen, Tellur, Iridium, Gold, Palladium, Platin, Thioharnstoff-
5 derivate, Formamidinsulfonsäure, Zinn(II)chlorid.

In einer weiteren Ausführungsform kann die Silberhalogenidfällung in Gegenwart zwei-und/oder mehrwertiger Kationen wie La^{3+} , Tl^{3+} , Co^{2+} , Rh^{3+} erfolgen.

Die Silberhalogenidkörner können beispielsweise als Kuben, Oktaeder oder Tetradekaeder ausgebildet sein. Die Korngröße liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 2,5 μm , insbesondere zwischen 0,2 und 1,0 μm .

10 In einer Ausführungsform der Erfindung weist die Emulsion eine enge Korngrößenverteilung auf. Insbesondere weisen hierbei mindestens 95 Gew.-% der Körner einen Durchmesser auf, der nicht mehr als 40 % vom mittleren Korndurchmesser abweicht. Die Emulsionen können aber auch eine breite Korngrößenverteilung haben. Hierbei haben mindestens 10 %, vorzugsweise 20 %, der Silberhalogenidkörner einen Durchmesser, der wenigstens um 40 % vom mittleren Korndurchmesser abweicht.

15 Die erfindungsgemäß in der grünempfindlichen Schicht zu verwendende Silberhalogenidemulsion enthält im wesentlichen silberchloridreiche Silberhalogenide, die ein Aspektverhältnis von maximal 5 aufweisen. Es handelt sich also 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 und einen Durchmesser von maximal 2,5 μm aufweisen.

20 In den übrigen lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten können grundsätzlich die gleichen Silberhalogenidemulsionen wie in der grünempfindlichen Schicht aber auch andere lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionen verwendet werden, die als Halogenid Chlorid, Bromid und Iodid bzw. Mischungen davon enthalten.

Alle Emulsionen sind bevorzugt an der Kornoberfläche zu einer hohen Oberflächenempfindlichkeit
25 chemisch sensibilisiert. Sie können nach bekannten Methoden chemisch sensibilisiert werden, z.B. mit aktiver Gelatine oder mit Verbindungen von Schwefel, Selen, Tellur, Gold, Palladium, Platin, Iridium, wobei die pAg-Werte zwischen 4 und 10, die pH-Werte zwischen 3,5 und 9 und die Temperaturen zwischen 30°C und 90°C schwanken können; die chemische Sensibilisierung kann in Gegenwart von heterocyclischen Stickstoffverbindungen wie Imidazolen, Azaindenen, Azapyridazinen und Azapyrimidinen und Thiocyanatde-
30 rivaten, Thioethern und anderen Silberhalogenidlösungsmitteln durchgeführt werden. Ersatzweise oder zusätzlich können die erfindungsgemäßen Emulsionen einer Reduktionssensibilisierung unterzogen werden, z.B. durch Wasserstoff, durch niedrigen pAg (z.B. kleiner als 5) und/oder hohen pH (z.B. über 8), durch Reduktionsmittel wie Zinn(II)chlorid, Thioharnstoffdioxid und Aminoborane.

Die Oberflächenreifkeime können auch als Troglodytenkeime (Suboberflächenkeime) gemäß der DE-OS
35 2 306 447 und der US-PS 3 966 476 vorliegen. Weitere Methoden sind beschrieben in der o.a. Research Disclosure Nr. 17643 im Abschnitt III.

Die Emulsionen können Antischleiermittel und Stabilisatoren enthalten. Besonders geeignet sind 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,
40 beschrieben. Weitere geeignete Stabilisatoren und Antischleiermittel sind in der Zeitschrift Research Disclosure Nr. 17643 vom Dezember 1978, Abschnitt VI, veröffentlicht von Industrial Opportunities Ltd., Homewell Havant, Hampshire, PO9 1 EF in Großbritannien angegeben.

Die Antischleiermittel und Stabilisatoren können den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen vor der chemischen Reifung, bei der chemischen Reifung oder nach der chemischen Reifung zugesetzt
45 werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden sie nach der chemischen Reifung zur fertigen Gießlösung zugesetzt.

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
50 "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.

Üblicherweise enthalten die farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien mindestens je eine Silberhalogenidemulsionsschichten-Einheit für die Aufzeichnung von Licht jedes der drei Spektralbereiche
55 Rot, Grün und Blau.

Jede der genannten Silberhalogenidemulsionsschicht-Einheiten 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. Farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien mit 3fach Schichten sind aus der DE-OS 2 018 341 und der DE-OS 3 413 800 bekannt.

Zusätzlich können in irgendeiner Schicht noch Formalinfänger, z.B. die aus der DE-OS 3 148 108 und der US-PS 4 414 309 bekannten Iminopyrazolone, enthalten sein.

Außer den bereits genannten Schichten können weitere, nicht lichtempfindliche Hilfsschichten in dem erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial vorhanden sein, z.B. Haftsichten, Lichthofschuttschichten oder Deckschichten, insbesondere Zwischenschichten zwischen den lichtempfindlichen Schichten, wodurch die Diffusion von Entwickleroxidaionsprodukt aus einer Schicht in eine andere wirksam unterbunden werden soll. Zu diesem Zweck können derartige Zwischenschichten ferner bestimmte Verbindungen enthalten, die mit Entwickleroxidaionsprodukt zu reagieren vermögen. Derartige Schichten werden vorzugsweise zwischen benachbarten lichtempfindlichen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordnet. Auch kann in Zwischenschichten eine wenig empfindliche Silberhalogenidemulsion eingelagert sein, mit einem mittleren Korndurchmesser von etwa 0,8 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.

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

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

So kann die rottempfindliche 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-oder um 2-Äquivalentkuppler handeln. Geeignete Kuppler sind beispielsweise 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 bekannt.

Zur Verbesserung der Farbwiedergabe können die üblichen Maskenkuppler verwendet werden. Das Aufzeichnungsmaterial kann weiterhin DIR-Verbindungen und Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbentwickleroxidaionsprodukten keinen Farbstoff ergeben, enthalten. Die von den DIR-Verbindungen abgespaltbaren Inhibitoren können unmittelbar oder von nicht hemmenden 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:

50

55

5

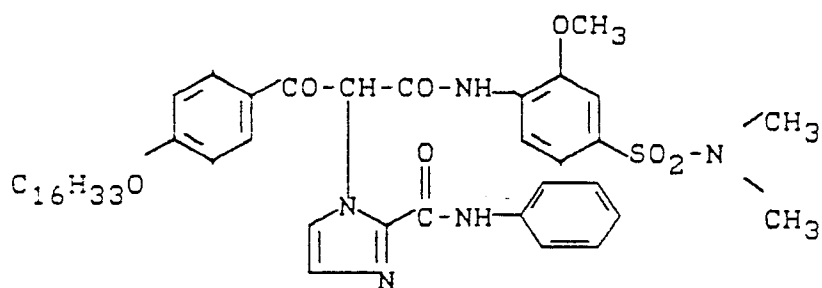
10

15

Y 1

20

25

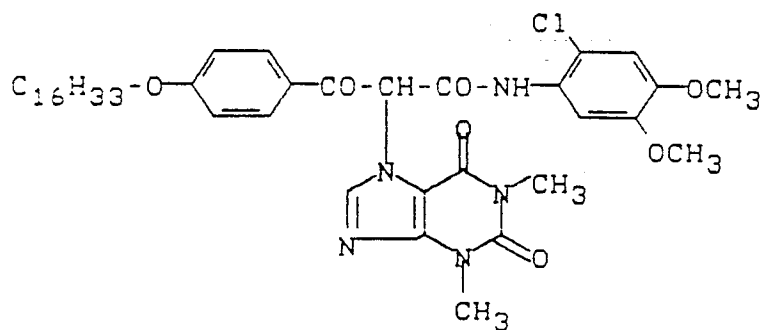


30

Y 2

35

40

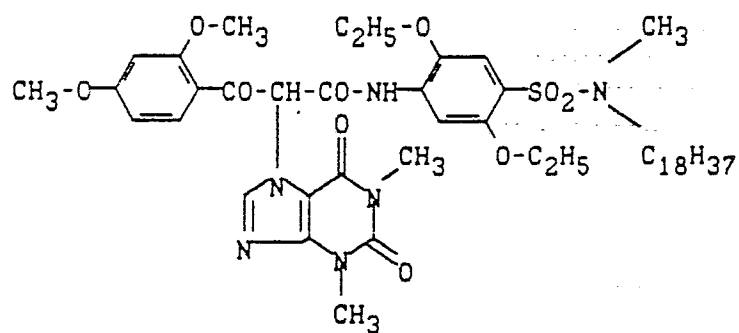


45

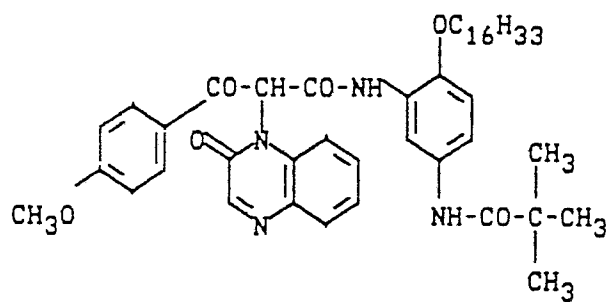
50

55

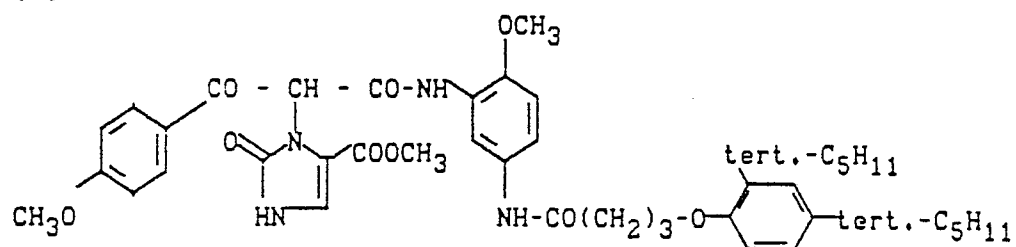
Y 3



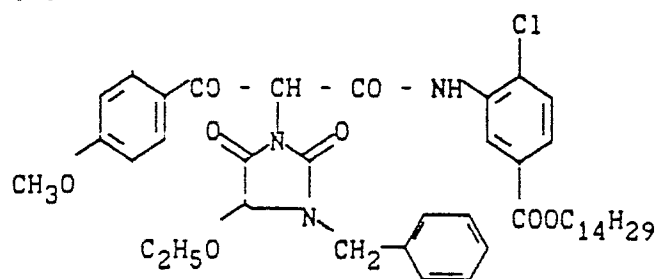
Y 4



Y 5



Y 6

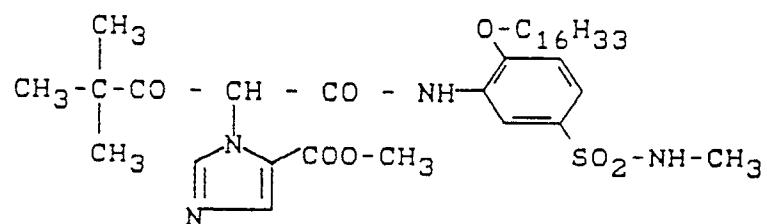


5

10

Y 7

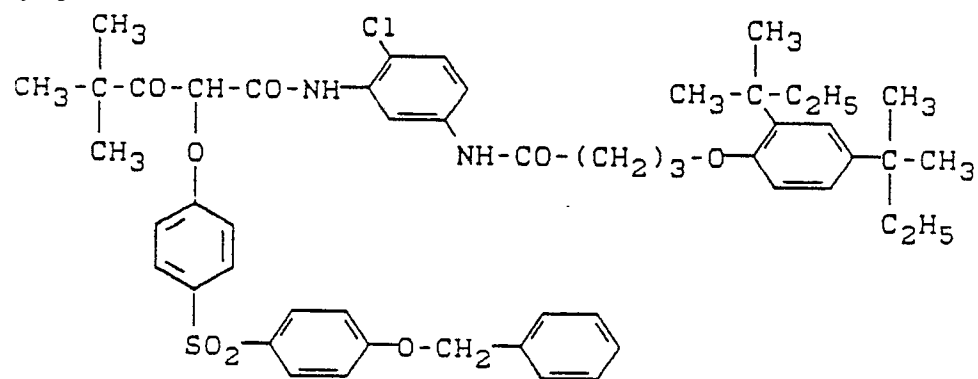
15



20

Y 8

25

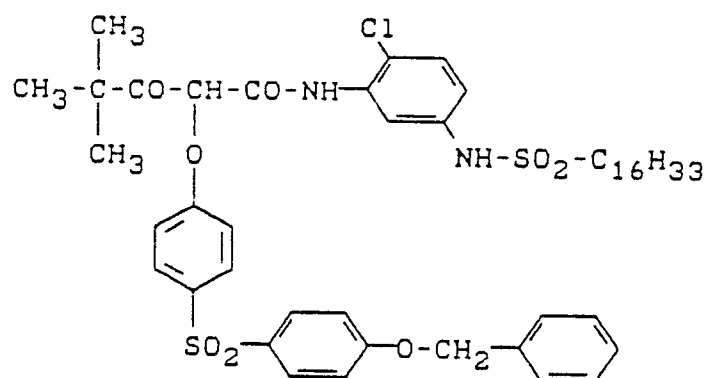


30

35

Y 9

40



45

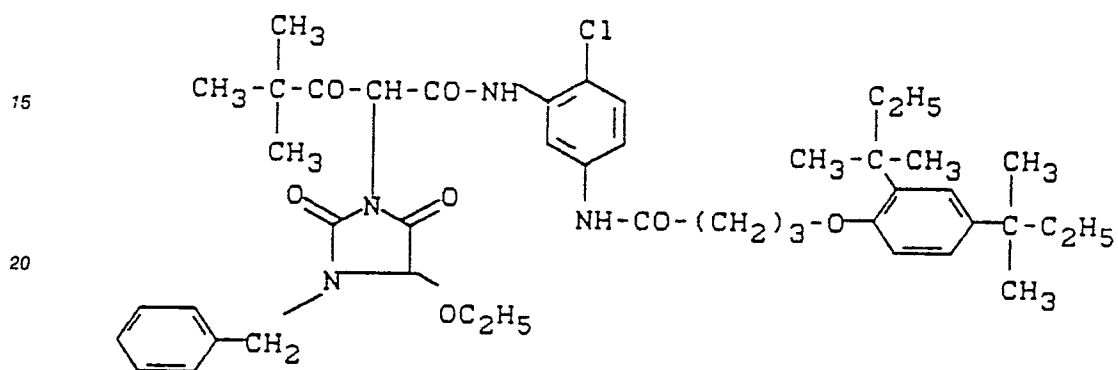
50

55

5

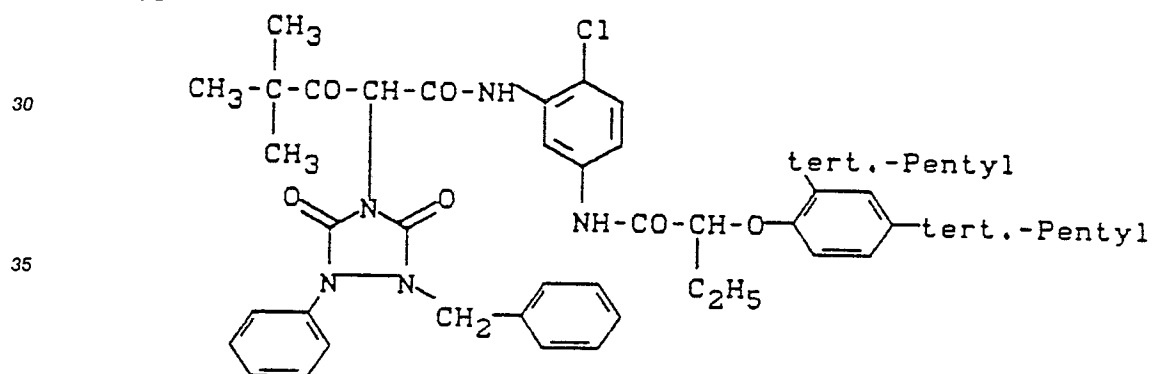
10

Y 10



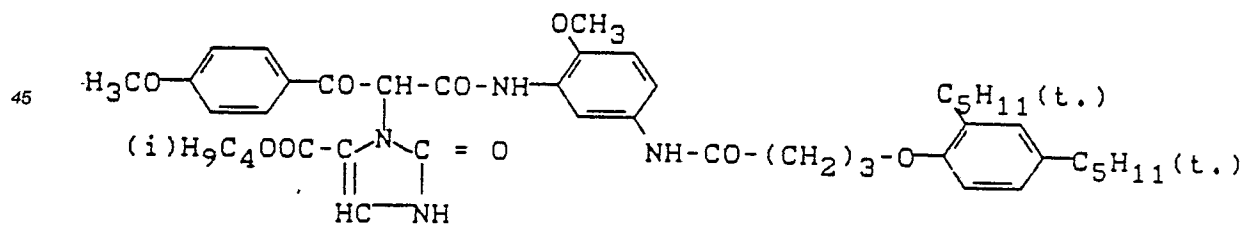
25

Y 11



40

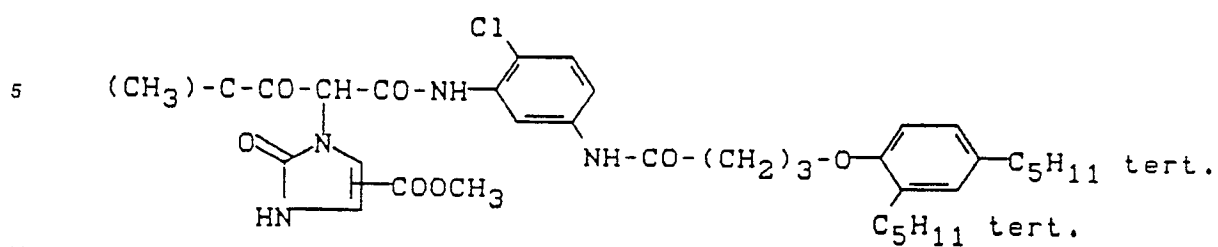
Y 12



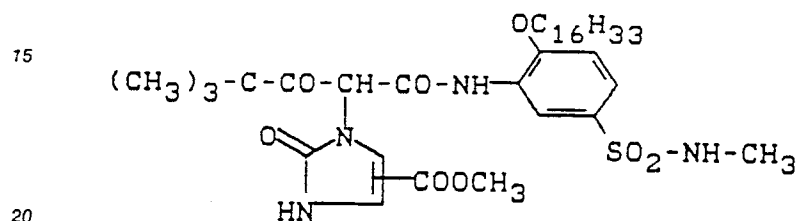
55

55

Y 13



Y 14



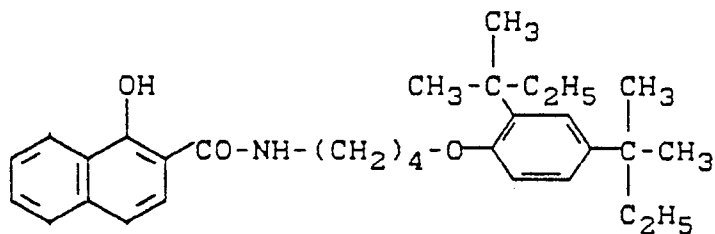
Beispiele für besonders geeignete Blaugrünekuppler sind in folgender Tabelle angegeben:

25

30

C 1

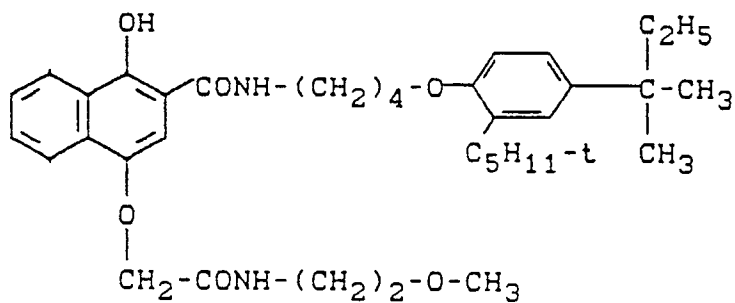
35



40

C 2

45



50

55

10

15



25



35



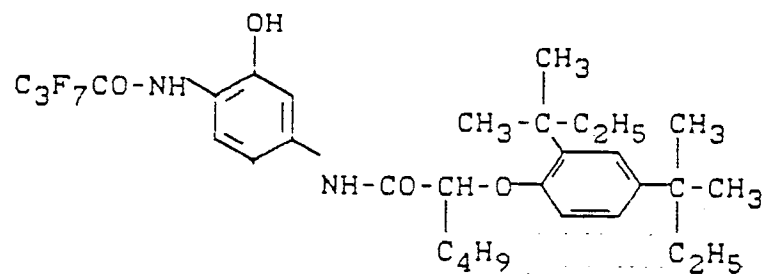
45



C 7

5

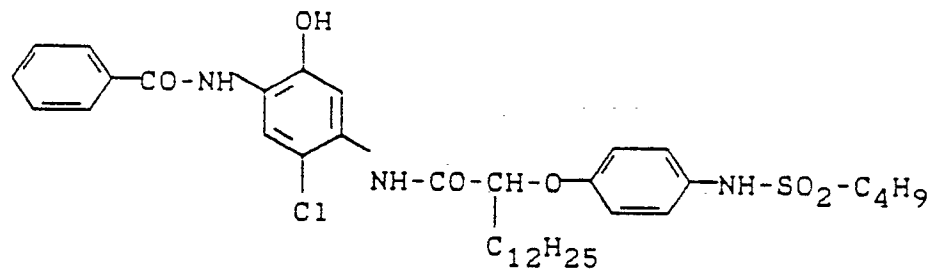
10



C 8

15

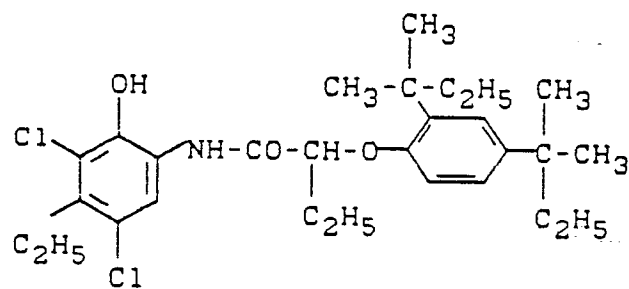
20



C 9

25

30

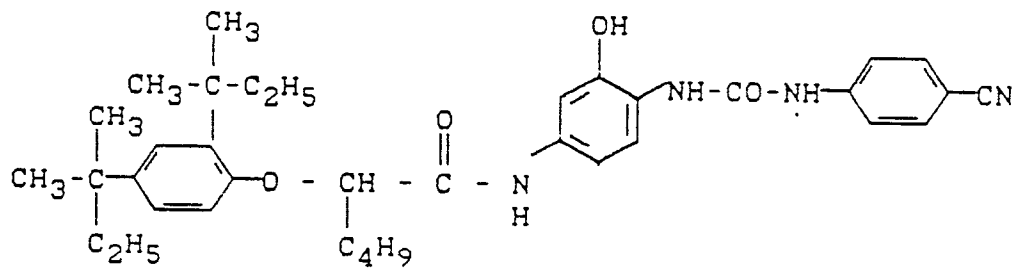


35

C 10

40

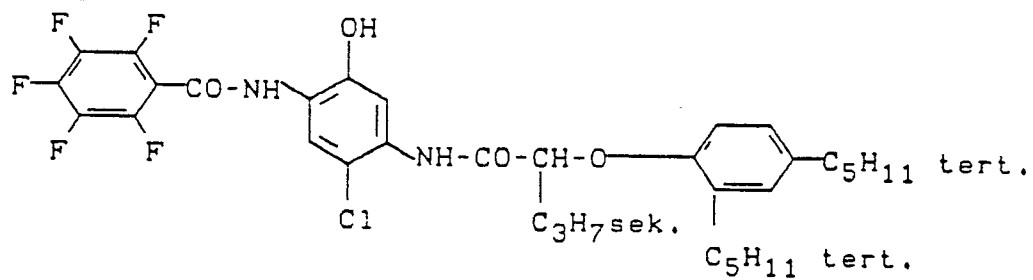
45



C 12

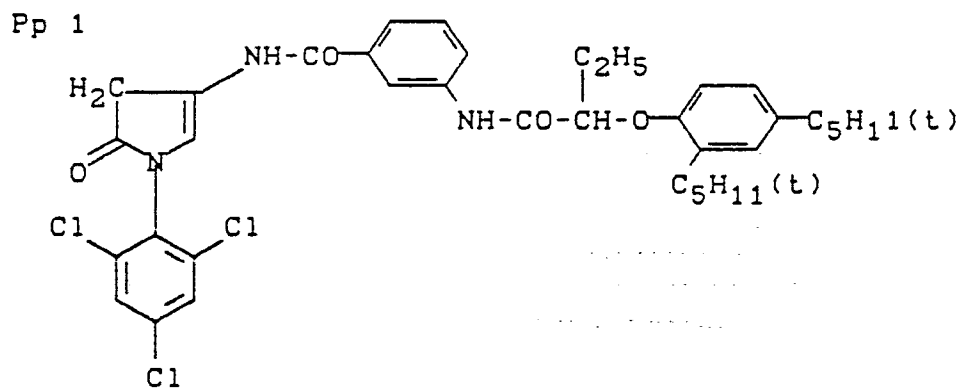
50

55

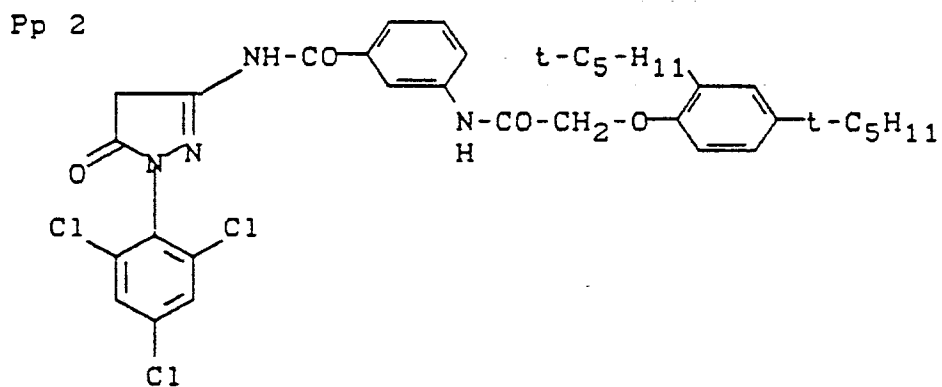


Als Purpurkuppler können folgende Verbindungen verwendet werden:

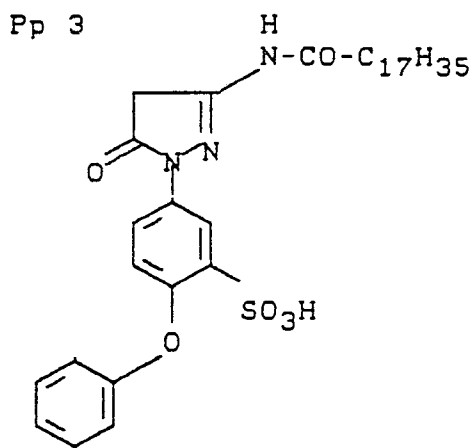
Pp 1



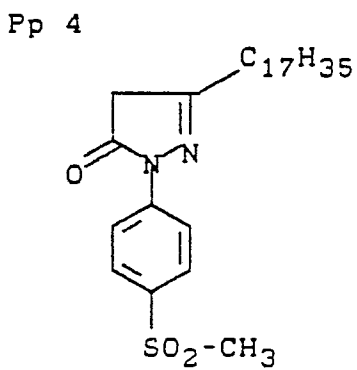
Pp 2



Pp 3



Pp 4



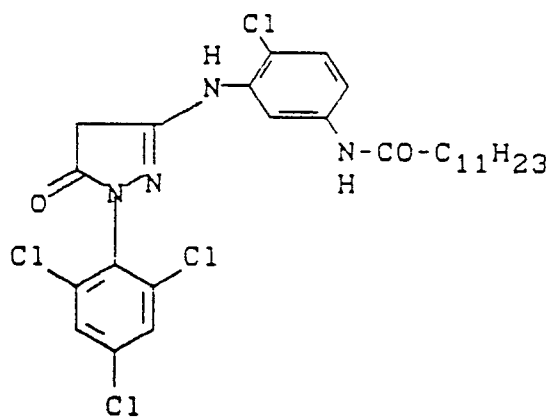
5

Pp 5

10

15

20

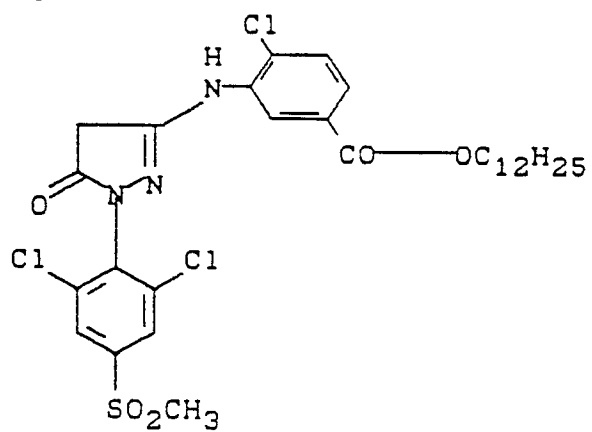


Pp 6

25

30

35



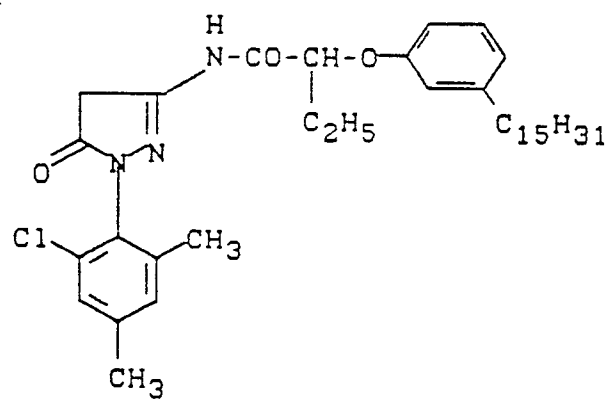
Pp 7

40

45

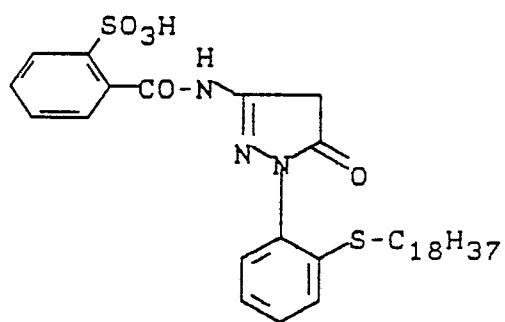
50

55



5

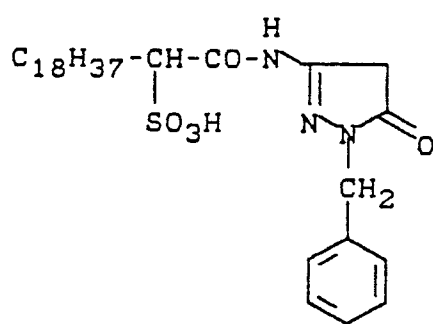
Pp 8



10

15

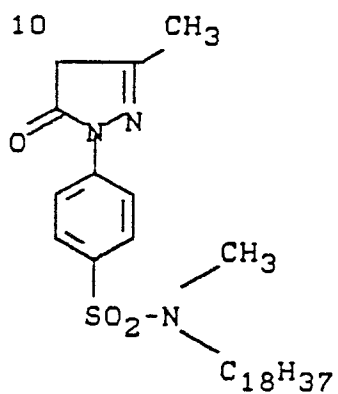
Pp 9



20

25

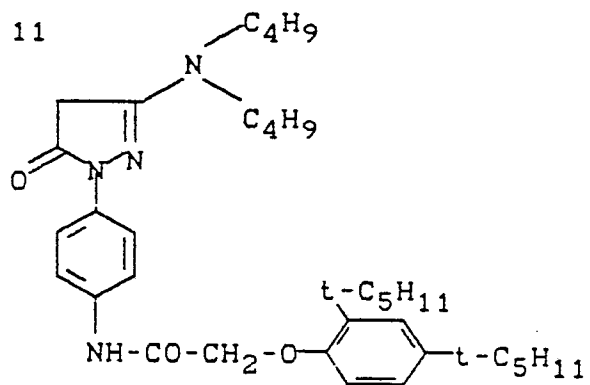
Pp 10 CH₃



35

40

Pp 11



45

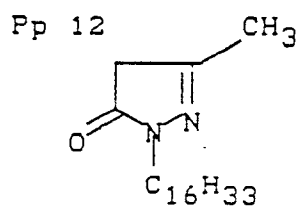
50

55

5

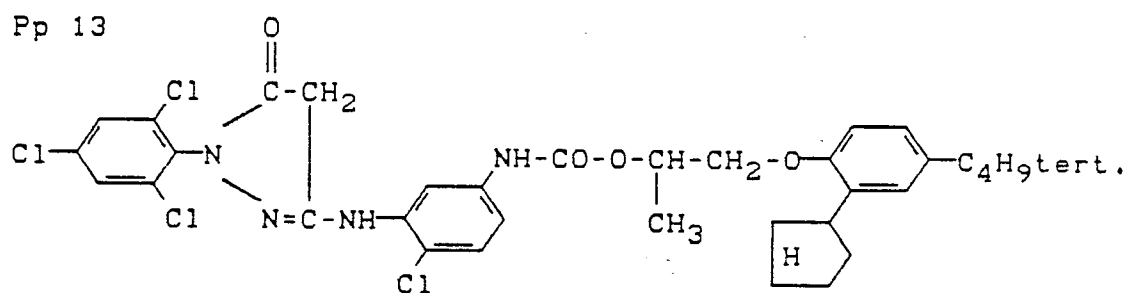
10

15



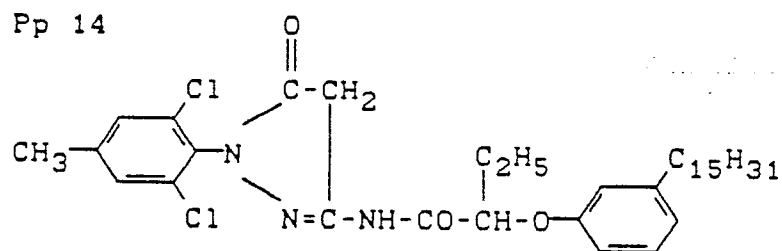
20

25



30

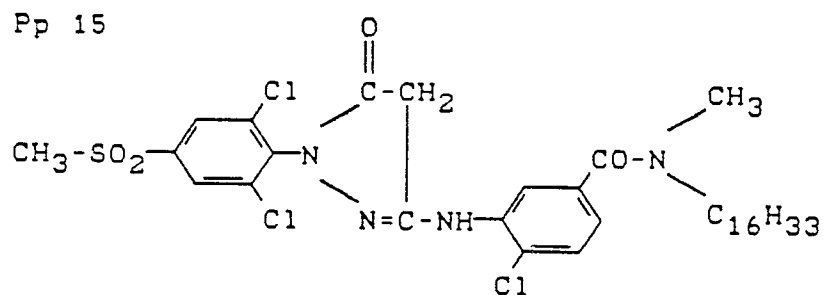
35



40

45

50



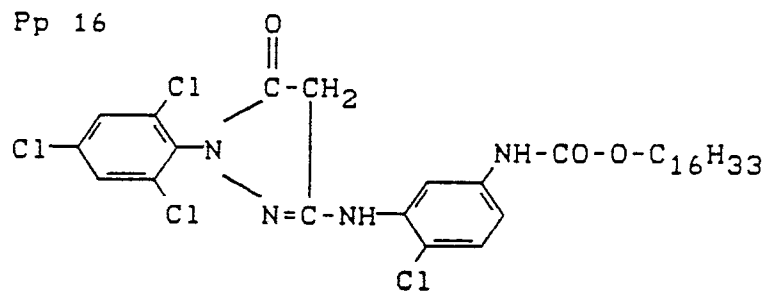
55

5

10

Pp 16

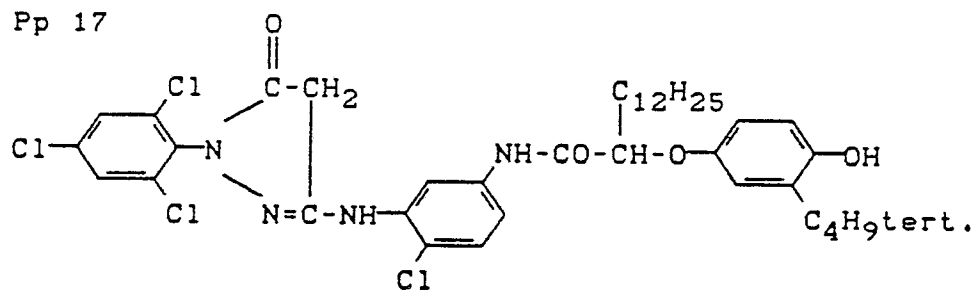
15



20

Pp 17

25



30

Pp 18

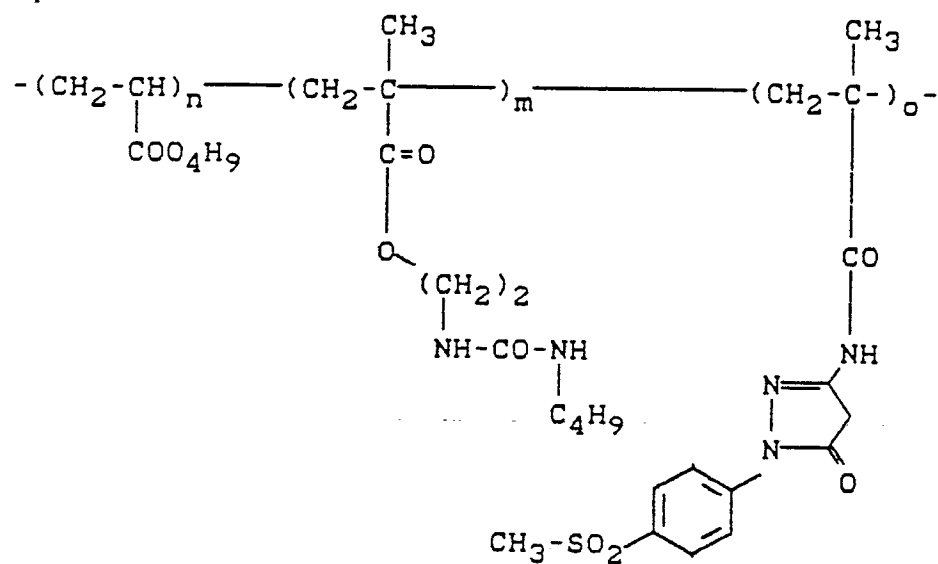
35

40

45

50

55

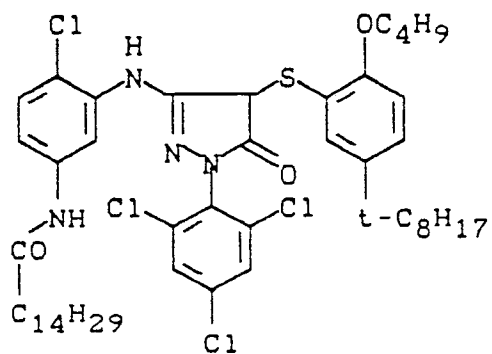


Pp 19

5

10

15

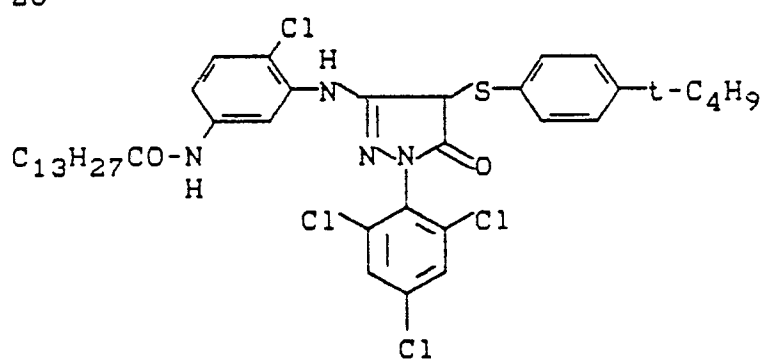


Pp 20

20

25

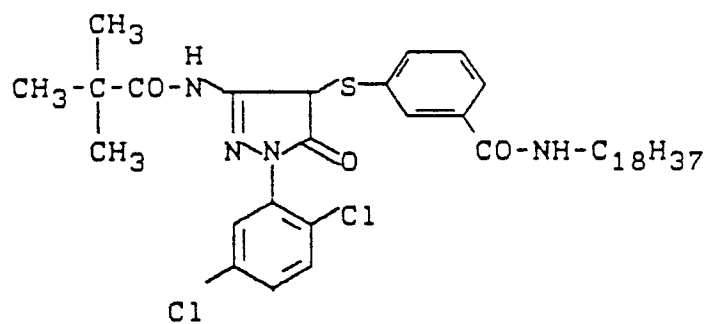
30



Pp 21

35

40

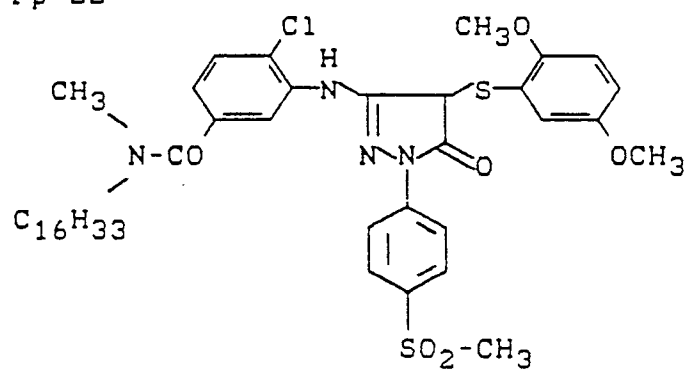


Pp 22

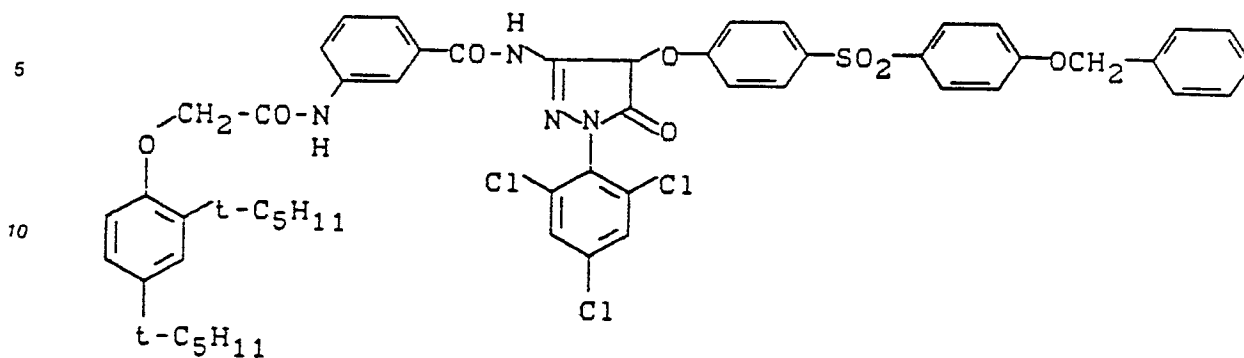
45

50

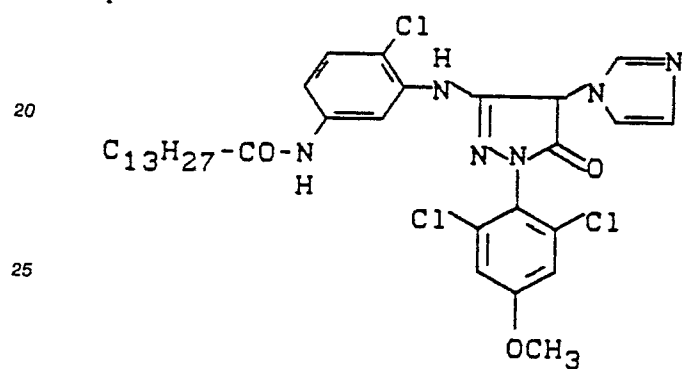
55



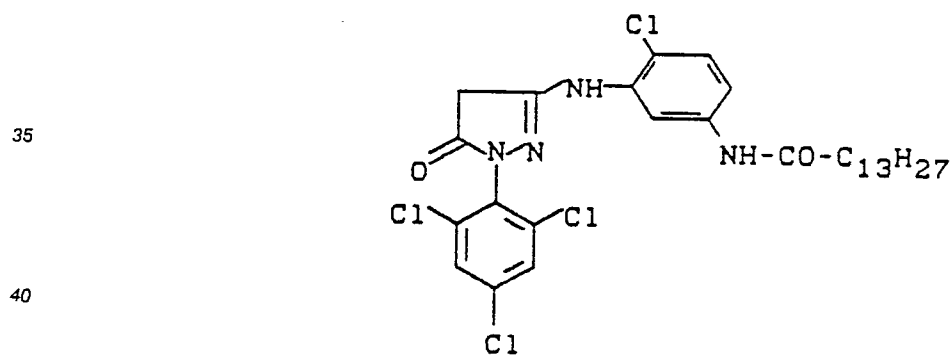
Pp 23



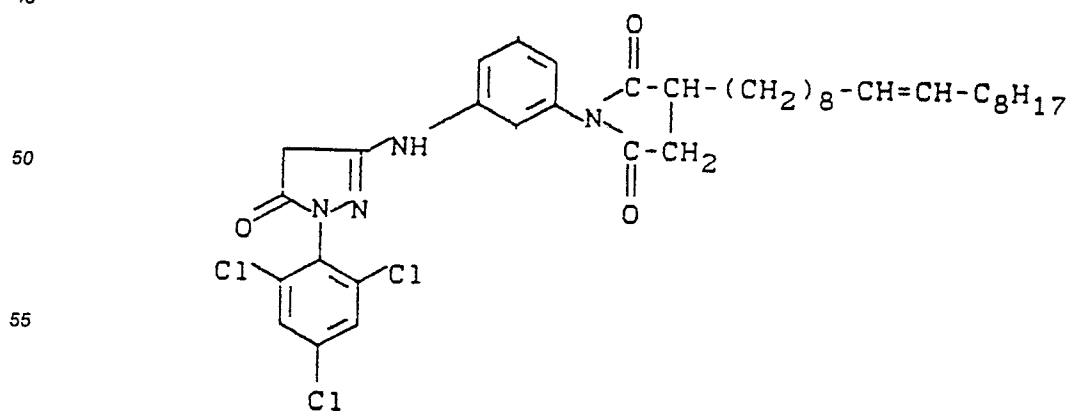
Pp 24



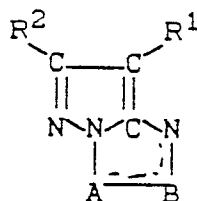
Pp 25



Pp 26



In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird in der grünempfindlichen Schicht wenigstens ein Pyrazoloazol-Purpurkuppler verwendet. In diesem Falle kann sogar auf den Einsatz eines gelbgefärbten Maskenkupplers in der grünempfindlichen Schicht verzichtet werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform haben die Pyrazoloazolkuppler folgende Formel (I)

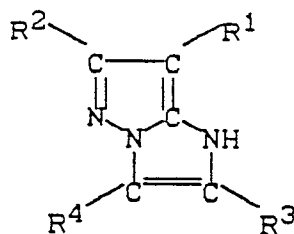


(I)

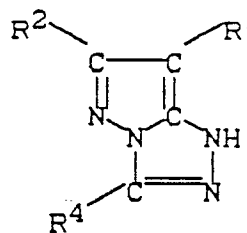
worin

- 15 R¹ ein Wasserstoffatom oder eine bei Kupplung abspaltbare Gruppe,
 R² Wasserstoff oder ein bei Purpurkupplern üblicher Substituent ist und worin
 A und B gleich oder verschieden sind und eine gegebenenfalls substituierte Methingruppe oder =N-oder -NH-bedeutet, und worin A und B Teil eines gegebenenfalls ankondensierten Ringes, insbesondere eines aromatischen Ringes, sein können.

- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform bedeuten entsprechen die Pyrazoloazolkuppler einer der Formeln II oder III



II



III

worin

- 35 R¹ Wasserstoff oder eine abspaltbare Gruppe
 R² bis R⁴, die gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkynylgruppe, eine Arylgruppe, eine heterocyclische Gruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine Acyloxygruppe, eine Sulfonyloxygruppe, eine Acylgruppe, eine Sulfonylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Sulfogruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Aminogruppe, eine Carbonamidogruppe, eine Sulfonamidogruppe,
 40 eine Carbamoylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Alkoxycarbonylgruppe, eine Aryloxycarbonylgruppe, eine Ureidogruppe, eine Sulfinylgruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Arylthiogruppe oder eine Cyanogruppe bedeuten, wobei diese Gruppen substituiert oder unsubstituiert sind.

R³ und R⁴ können unter Bildung eines aromatischen Ringes kondensiert sein.

- Bei der durch R¹ dargestellten abspaltbaren Gruppe handelt es sich vorzugsweise um ein Halogenatom (z.B. F, Cl, Br, I) oder um eine organische Gruppe, die in der Regel über ein Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom an die Kupplungsstelle des Kupplermoleküls angeknüpft ist. Falls es sich bei der abspaltbaren Gruppe um eine cyclische Gruppe handelt, kann die Anknüpfung an die Kupplungsstelle des Kupplermoleküls entweder direkt über ein Atom, das Bestandteil eines Ringes ist, z.B. ein Stickstoffatom, oder indirekt über ein zwischengeschaltetes Bindeglied erfolgt sein. Derartige abspaltbare Gruppen sind in großer Zahl bekannt, z.B. als Fluchtgruppen von 2-Äquivalentgelbkupplern. Hinsichtlich brauchbarer abspaltbarer Gruppen wird insbesondere verwiesen auf die DE-OS 31 21 955 und DE-OS 3 516 996.

Besonders brauchbare spezielle Pyrazoloazole PA sind in folgender Übersicht angegeben:

5

PA 1 $C_{17}H_{35}$

X = H

PA 2

X = $-S-C_6H_{13}$

10

PA 3

 $X = -S-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3\text{O}$
 $\text{t-C}_4\text{H}_9$

15

PA 19

"

X = Cl

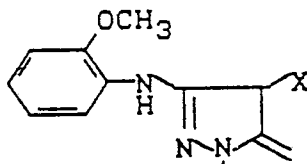
PA 20

"

X = Br

20

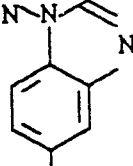
PA 4



X = H

25

PA 5

X = $-S-\text{C}_6\text{H}_4-\text{t-C}_4\text{H}_9$

30

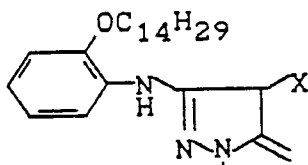
PA 6

"

 $X = -S-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO-NHC}_6\text{H}_{13}$

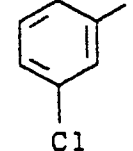
35

PA 7


 $X = -S-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{NHCOC}_{13}\text{H}_{27}$

40

PA 8


 $X = -S-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})-\text{t-C}_8\text{H}_{17}$

45

PA 9

"

X = $-S-C_4H_9$

50

55

5

PA 10

10

PA 11

15

PA 12

20

PA 18

25

PA 13

30

PA 14

35

PA 15

40

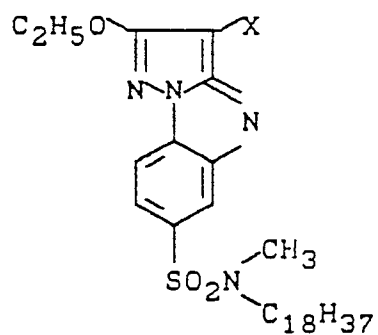
PA 16

45

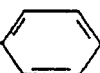
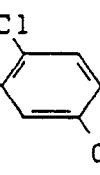
PA 17

50

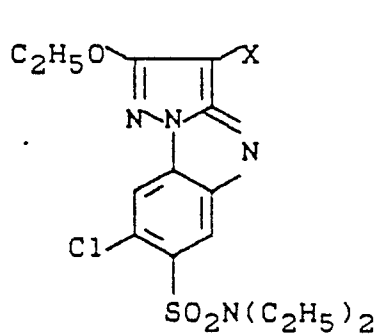
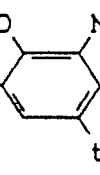
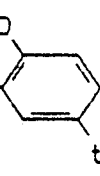
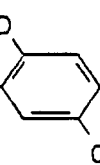
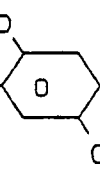
55



X = H

X = -S--t-C₄H₉X = -S--COOC₄H₉

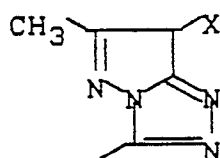
X = Cl

X = -S--t-C₈H₁₇X = -S--t-C₈H₁₇X = -S--ClX = -S--O-C₄H₉X = -S-C₁₂H₂₅

5

10

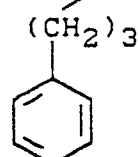
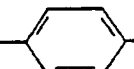
PA 21



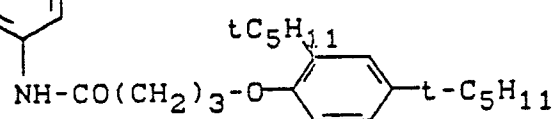
X = Cl

15

PA 22

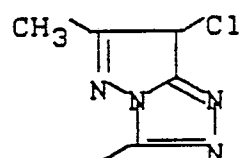
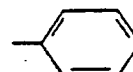
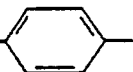
X = -S--t-C₄H₉

20



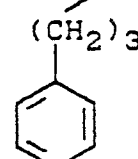
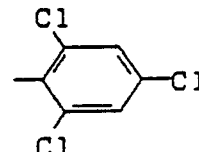
25

PA 23

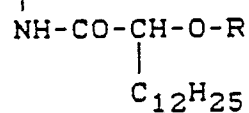
R = -SO₂--OH

30

PA 24

R = 

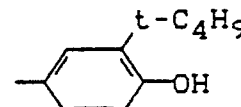
35



40

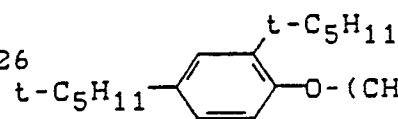
PA 25

"

R = 

45

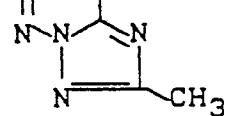
PA 26



X = H

50

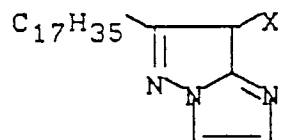
PA 27



X = Cl

55

PA 28

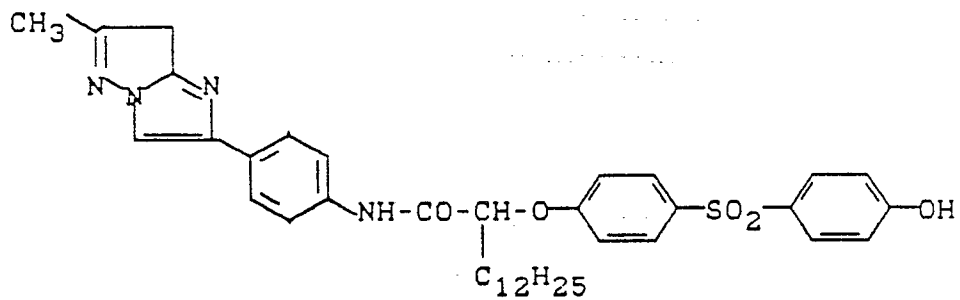


X = H

PA 29

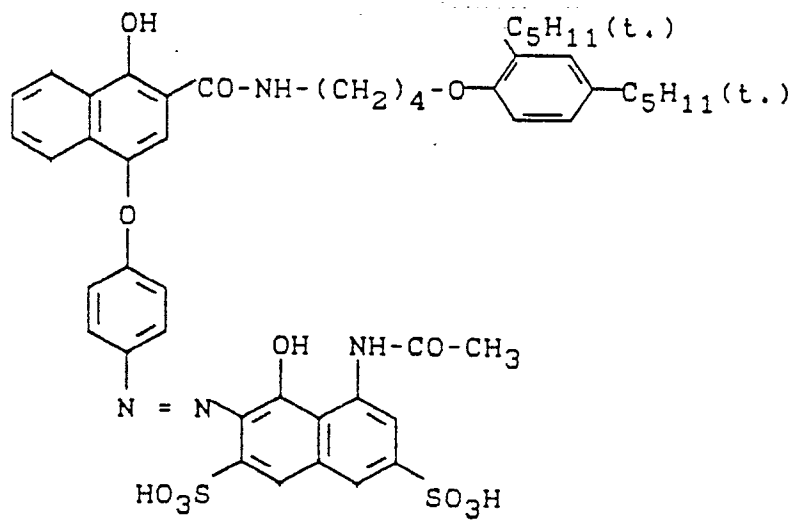
X = Cl

PA 30

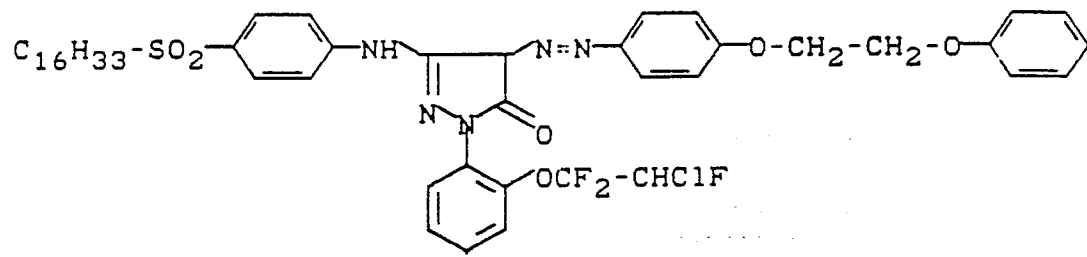


Geeignete Maskenkuppler sind im folgenden angegeben:

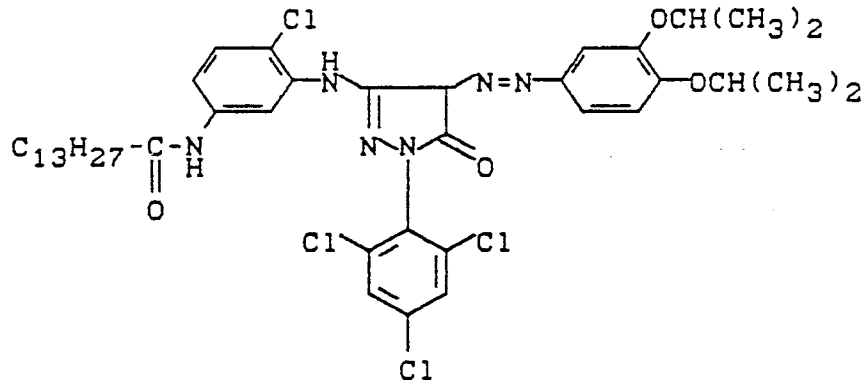
M 1



M 2

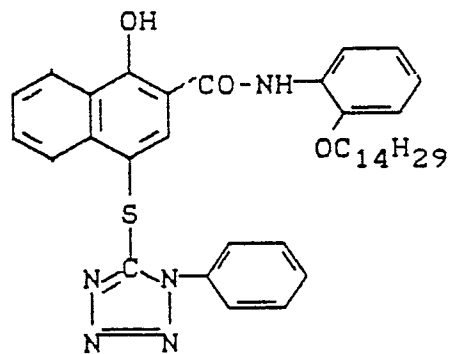


M 3

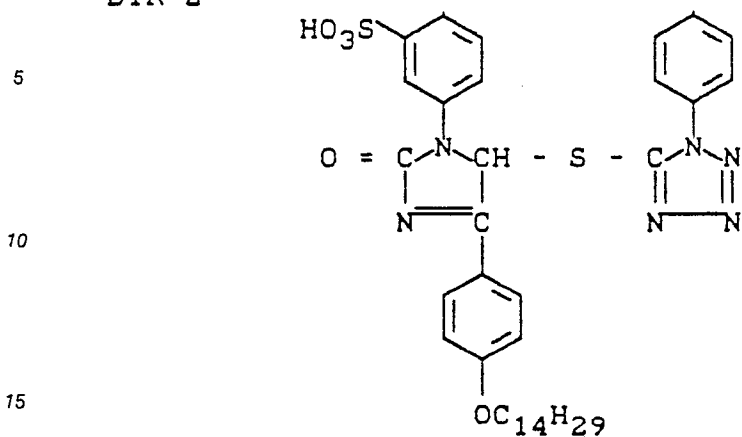


Geeignete DIR-Kuppler haben z.B. folgende Struktur:

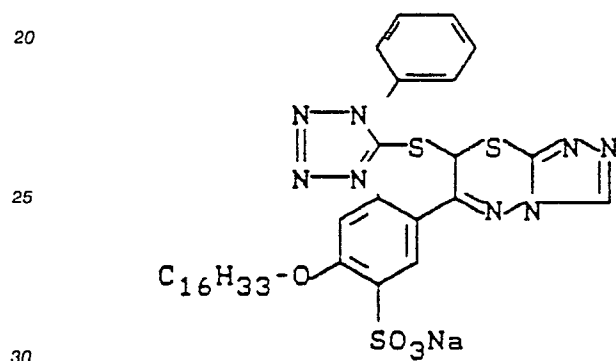
DIR 1



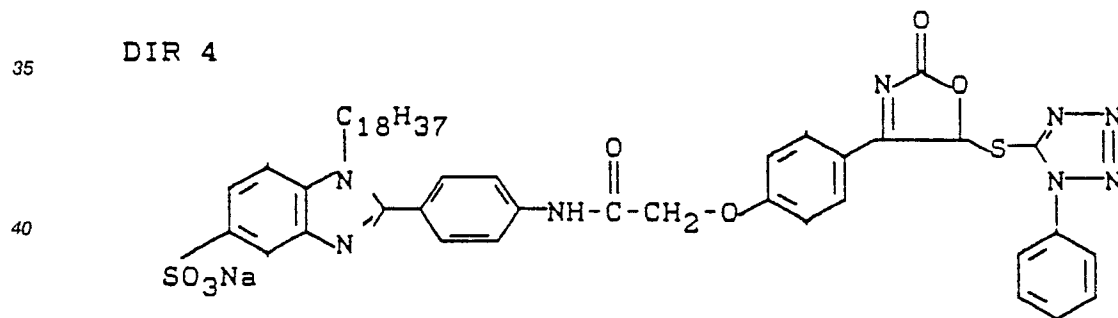
DIR 2



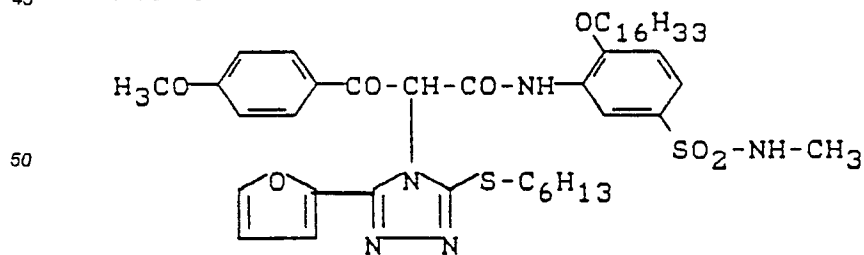
DIR 3



DIR 4



DIR 5



Die 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. alkalionlöslich sind, können sie in an sich bekannter Weise in dispergierter Form in die Aufzeichnungsmaterialien eingearbeitet werden.

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 zusätzlich noch sogenannte Ölformer, in der Regel höhersiedende organische Verbindungen, die die zu dispergierenden Verbindungen in Form öligler 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-OS 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 Ethenimins und des Acryloyltyps. Weiterhin ist es auch möglich, die Schichten gemäß DE-OS 2 218 009 zu härten, um farbfotografische Materialien zu erzielen, die für eine Hochtemperaturverarbeitung 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 DE-OS 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)-ethylanilinsulfathydrat; 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. 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.

Die folgenden Beispiele, die bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung beschreiben, sollen die Erfindung näher erläutern. Falls nichts anderes angegeben ist, beziehen sich Prozentangaben auf Gew.-% und Mengenangaben auf den entsprechenden Auftrag je m² des Aufzeichnungsmaterials. Der Auftrag an Silberhalogenid wird über die äquimolare Menge Silbernitrat angegeben.

Erfindungsgemäß zu verwendende Silberchloridemulsion: Durch pAg-gesteuerten Doppeleinlauf wurde eine Silberchlorobromidemulsion vom core/shell-Typ hergestellt. Dabei wurde auf eine monodisperse AgCl-Kernemulsion soviel AgCl/AgBr aufgefällt, daß ein Volumenverhältnis Kern:Hülle von 2,6:97,4 erhalten wurde. Die Emulsion hatte kubische Kristalltracht mit einer mittleren Teilchengröße von 0,81 μ m und einem Gesamtchloridgehalt von 95 Mol-%. Die Emulsion wurde mit einer Gold-Schwefelreifung bis zum Empfindlichkeitsmaximum gereift, wobei besonders auf eine gute Empfindlichkeits/Schleier-Relation geachtet wurde.

Beispiel 1 (Vergleich)

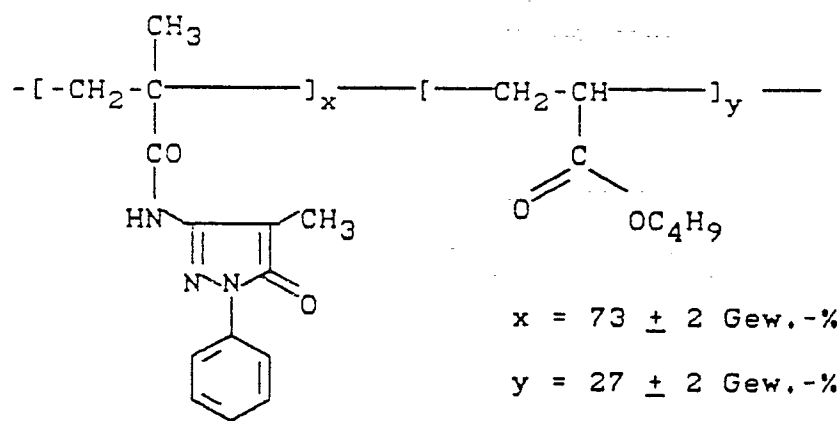
Auf einen Träger aus Cellulosetriacetat wurden in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen:

Schicht 1

Antihalationsschicht aus schwarzem kolloidalem Silber

Schicht 2

Gelatinehaltige Zwischenschicht, Dicke 1 μm mit einem Weißkuppler der Formel

Schicht 3

Eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, bestehend aus einer Silberbromidiodidemulsion (5,5 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 μm) mit einem Gelbkuppler der Formel Y 1 und einem DIR-Kuppler der Formel DIR 5.
 Silberauftrag 10,4 mmol AgNO_3 pro m^2
 Gelbkuppler: 1,4 mmol pro m^2
 DIR-Kuppler: 0,2 mmol pro m^2

Schicht 4

Gelatinehaltige Zwischenschicht mit dem unter Schicht 2 angegebenen Weißkuppler.

Schicht 5

Rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht mit einer Silberbromidiodidemulsion vom Kern-Hüllentyp (7 Mol-% Silberiodid, mittlerer Korndurchmesser 0,4 μm) und einem Blaugrünkuppler der Formel C 1, einem Maskenkuppler der Formel M 1 und einem DIR-Kuppler der Formel DIR 1.
 Silberauftrag: 18,9 mmol Silbernitrat pro m^2
 Purpurkuppler: 1,3 mmol pro m^2
 Maskenkuppler: 0,05 mmol pro m^2
 DIR-Kuppler: 0,04 mmol pro m^2

Schicht 6

Gelatinehaltige Zwischenschicht mit dem unter Schicht 2 angegebenen Weißkuppler.

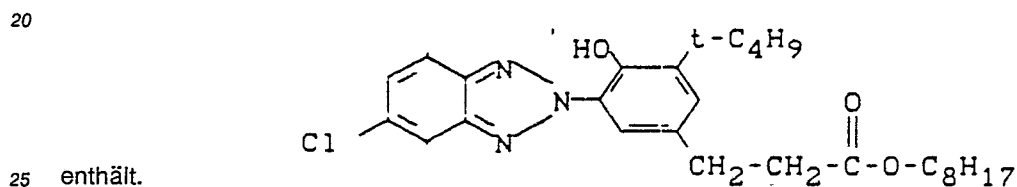
Schicht 7

Grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht mit einer Silberbromidioidemulsion vom Kernhüllentyp (7 Mol-% Silberiodid, mittlerer Korndurchmesser 0,4 μm) einem Purpurkuppler der Formel 2, einem gelbgefärbten Maskenkuppler der Formel M 3, einem DIR-Kuppler der Formel DIR 3 und einem weiteren DIR-Kuppler der Formel DIR 4.

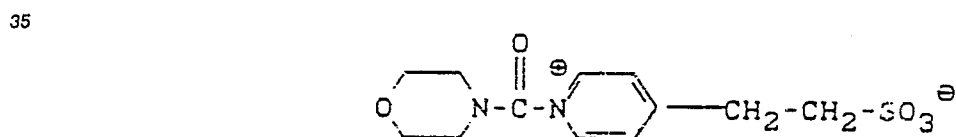
Silberauftrag: 14,8 mmol Silbernitrat pro m^2
 Purpurkuppler: 0,9 mmol pro m^2
 Maskenkuppler: 0,09 mmol pro m^2
 DIR 3: 0,03 mmol pro m^2
 DIR 4: 0,001 mmol pro m^2

Schicht 8

Schutzschicht aus Gelatine, Dicke 1 μm , wobei die Schicht den UV-Absorber der Formel

Schicht 9

Gelatinedeckschicht, enthaltend ein Soforthärtungsmittel das durch "Diffusionshärtung" in das fotografische Aufzeichnungsmaterial eingebracht wird. Die Deckschicht hat folgende Zusammensetzung:
 Gelatinelösung, 5 Gew.-% in Wasser 100 g
 Wasser, entsalzt 770 g
 Härtungsmittel der Formel



10 Gew.-% in Wasser 100 g
 Netzmittel der Formel
 $[\text{C}_{18}\text{F}_{17}\text{SO}_3]^\ominus [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^\oplus$
 4 Gew.-% in Wasser 30 g
 Naßauftrag der Schicht 9 60 g m^{-2}

Beispiel 2 (Erfindung)

Auf einen Schichtträger werden in folgender Reihenfolge aufgetragen:

Schicht 1

Antihalationsschicht aus schwarzem kolloidalem Silber

Maskenkuppler: 0,1 mmol pro m²

DIR 3: 0,02 mmol pro m²

DIR 4: 0,001 mmol pro m²

5

Schicht 8

Schutzschicht aus Gelatine, Dicke 1 µm, wobei die Schicht einen UV-Absorber enthält.

10

Schicht 9

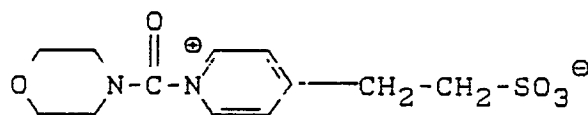
Gelatinedeckschicht, enthaltend ein Soforthärtungsmittel das durch "Diffusionshärtung" in das fotografische Aufzeichnungsmaterial eingebracht wird. Die Deckschicht hat folgende Zusammensetzung:

15 Gelatinelösung, 5 Gew.-% in Wasser 100 g

Wasser, entsalzt 770 g

Härtungsmittel der Formel

20



10 Gew.-% in Wasser 100 g

25 Netzmittel wie Beispiel 1, Schicht 9 4 Gew.-% in Wasser 30 g

Naßauftrag der Schicht 9 60 g/m²

Beispiel 3(Erfindung)

30

Es wurde ein Schichtaufbau wie in Beispiel 2 hergestellt mit der Änderung, daß in der grünempfindlichen Schicht statt des dort angegebenen Purpurkupplers das Pyrazoloazol PA 11 verwendet wird und daß in dieser Schicht kein Maskenkuppler eingesetzt wird.

Silberauftrag: 11,2 mmol AgNO₃/m²

35 Purpurkuppler: 1,7 mmol/m²

DIR 3: 0,02 mmol/m²

DIR 4: 0,001 mmol/m²

Wie aus folgender Tabelle hervorgeht, ist die Farbtrennung bei dem Vergleichsbeispiel 1 schlecht und wird erfindungsgemäß erheblich verbessert. Beachtenswert ist insbesondere die deutlich verbesserte Blauempfindlichkeit gemäß erfindungsgemäßem Beispiel 3 bei Verwendung eines Pyrazoloazols.

40

Die Farbtrennungen ΔF-Blau-Grün bzw. ΔF-Blau-Rot, die für die Farbwiedergabe des erfindungsgemäßen fotografischen Aufzeichnungsmaterials relevant sind, werden wie folgt gemessen:

Auf ein auf Tageslichtbelichtung abgestimmtes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wird entsprechend DIN 4512 hinter einem Blauauszugsfilter (= U 449 des Agfa-Gevaert-Sortiments, beschrieben in Agfa-Gevaert-Filterbroschüre Nr. 406) ein Graukeil aufbelichtet und nach Negativentwicklung (Flexicolor-Prozess, Kodak) die Empfindlichkeit des Blauauszugs gemessen. Gute Farbwiedergabe, speziell für blaue Farben, wird dann erreicht, wenn die Empfindlichkeitsdifferenz ΔF zwischen blau- und grünempfindlicher - (und zwischen blau- und rotempfindlicher) Schicht beim Blauauszug mindestens 1,0 lg H beträgt.

45

Um diese Daten zu erhalten wurden die Materialien bildmäßig belichtet und dem aus der Literaturstelle "British Journal of Photographic Annual" 1979, Seite 204 bekannten Farbnegativentwicklungsverfahren unterworfen.

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Beispiel

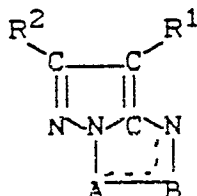
Meßgrößen	1			2			3		
	Vergleich			(gem. Erfindung)			(gem. Erfindung)		
Empfindlich-	/	Rot	23 DIN	19 DIN	19 DIN	19 DIN	19 DIN	19 DIN	19 DIN
keit im		Grün	23 DIN	22 DIN	22 DIN	22 DIN	22 DIN	22 DIN	22 DIN
		Blau	21 DIN	21 DIN	21 DIN	21 DIN	21 DIN	21 DIN	21 DIN
Farbtrennung	/	Blau-Grün	± 0 lgH	1,0 lgH	1,0 lgH	1,0 lgH	1,0 lgH	1,0 lgH	1,0 lgH
ΔF		Blau-Rot	0,4 lgH	2,2 lgH	2,2 lgH	2,2 lgH	2,2 lgH	2,2 lgH	2,2 lgH

Ansprüche

- 55 1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit jeweils mindestens einer grün-, blau- und rot-empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und zugeordneten Farbkupplern, dadurch gekennzeichnet, daß eine grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht so angeordnet ist, daß sie bei der Belichtung dem abzubildenden Objekt von allen lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten am nächsten ist, zu

wenigstens 50 % Silberhalogenidkörner enthält, die zu wenigstens 50 % aus Silberchlorid bestehen, einen geschichteten Kornaufbau haben und eine Kristallform aufweisen, bei der das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke maximal 5 beträgt.

2. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der grünempfindlichen Schicht ein Farbkuppler der allgemeinen Formel I enthalten ist



(I)

- 15 worin

R¹ ein Wasserstoffatom oder eine bei Kupplung abspaltbare Gruppe,

R² Wasserstoff oder ein bei Purpurkupplern üblicher Substituent ist und worin

A, B gleich oder verschieden sind und eine gegebenenfalls substituierte Methingruppe oder =N- oder -NH- und worin A und B Teil eines gegebenenfalls ankondensierten Ringes, insbesondere eines aromatischen

- 20 Ringes, sein können.

3. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion in der grünempfindlichen Schicht zu wenigstens 70 % aus Silberchlorid besteht.

4. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, 25 dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens zwei blau-, zwei grün- und zwei rottempfindliche Schichten und keine blaues Licht absorbierende Filterschicht enthalten sind.

5. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, 30 dadurch gekennzeichnet, daß in der grünempfindlichen Schicht eine Silberhalogenidemulsion enthalten ist, deren Körner einen geschichteten Kornaufbau aus wenigstens zwei Bereichen unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung aufweisen wobei die Körner dadurch gekennzeichnet sind, daß mindestens 60 Mol-% des Halogenids Chlorid ist und mindestens ein Bereich B wenigstens 10 Mol-%, aber weniger als 50 Mol-% Silberbromid, enthält.

6. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch 35 gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion in der grünempfindlichen Schicht im wesentlichen aus Körnern besteht, die eine Zone Z_{Br} aufweisen, wobei mindestens 60 Mol-% des Halogenids Chlorid ist, der Bromidanteil in der Zone Z_{Br} wenigstens 50 Mol-% beträgt und keine bromidreiche Zone Z_{Br} an der Oberfläche der Silberhalogenidkörner liegt.

40

45

50

55