

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 251 042
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **87108742.5**

(51) Int. Cl. 4: **G03C 7/30**

(22) Anmeldetag: **19.06.87**

(30) Priorität: **28.06.86 DE 3621764**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.01.88 Patentblatt 88/01

(94) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

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

(72) Erfinder: **Matejec, Reinhart, Dr.**
Hegelstrasse 25
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Ranz, Erwin, Dr.**
Euckenstrasse 1
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(54) **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

(57) Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit jeweils wenigstens einer Schicht, deren Hauptempfindlichkeit blau, grün bzw. rot ist, ergibt dann bei Details hoher Farbsättigung befriedigende Dichteabstufungen, wenn in mindestens einer Schicht, deren Hauptempfindlichkeit grün, und in mindestens einer Schicht, deren Hauptempfindlichkeit blau ist, eine Rotempfindlichkeit erzeugt wird, wobei die Hauptempfindlichkeit 8 bis 25 DIN größer als die Fremdempfindlichkeit ist.

EP 0 251 042 A2

Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das bei Details hoher Farbsättigung befriedigende Dichteabstufungen ergibt.

Es ist sowohl bei Color-Negativ-Material als auch bei Color-Umkehr-Material bekannt, die Farbwiedergabe durch den sogenannten Inter-Image-Effekt (IIE) zu verbessern (T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4. Auflage, Mc Millan Co. N.Y. (1977) S. 574 und 614).

Gemessen wird der IIE als prozentuale Aufsteilung der Farbgradation bei Farbauszugsbelichtung mit Licht des entsprechenden Spektralbereichs in Relation zu derjenigen Farbgradation, die sich bei Belichtung mit weißem Licht einstellt.

Erzeugt wird der IIE bei Color-Negativ-Material in der Regel durch DIR-Kuppler, bei Color-Umkehr-Material in der Regel durch Ag^+ -Komplexbildner wie SCN^- im Umkehr-Erstentwickler.

Ein bekannter Nachteil von hohem IIE ist die mangelhafte, oft ganz fehlende Dichteabstufung von Details bei Farben, die große Farbsättigung zeigen, besonders im Bereich roter Farbtöne. So werden z.B. rote Rosen von Color-Material mit großem IIE meist nur als undifferenzierte rote Farbflächen wiedergegeben, in denen die Detailzeichnung äußerst mangelhaft ist.

Aber auch bei anderen Farben ist die Verbesserung der Durchzeichnung von Details durch bessere Dichtabstimmungen wünschenswert.

Aufgabe der Erfindung ist, Colormaterial mit großem IIE so zu modifizieren, daß auch in den Details mit großer Farbsättigung Dichteabstufungen besser erkennbar werden, ohne daß die durch den hohen IIE erzielte gute Farbqualität merklich verschlechtert wird.

Es wurde nun gefunden, daß man eine Detailwiedergabe im Bereich stark gesättigter Farben erzielen kann, und zwar überraschenderweise ohne nennenswerte Verschlechterung der Farbqualität, wenn man das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial so modifiziert, daß bei Einbelichtung eines bestimmten Spektralbereichs (z.B. Rot) von einer bestimmten Lichtmenge dieses Spektralbereichs ab eine gewisse Farbgradation auch in denjenigen Farben (z.B. Purpur und Gelb) entsteht, deren Farbschichten durch diesen Spektralbereich (z.B. durch Rotlicht) bei den entsprechenden Lichtmengen normalerweise nicht angesprochen werden.

Zur besseren Beschreibung der Effekte wird hier folgende Nomenklatur verwendet:

Die Farbdichte von derjenigen Farbe, die bei Belichtung mit Licht eines bestimmten Spektralbereichs (dominierend) entsteht, soll hier als "Hauptfarbdichte" bezeichnet werden (bei Rotbelichtung ist dies im Color-Negativ-System blaugrün), während die Farbdichten der beiden anderen Farben (in diesem Beispiel purpur und gelb) als "Fremdfarbdichten" bezeichnet werden.

Dementsprechend wird dann diejenige Spektralempfindlichkeit, für welche die Halogensilberkörner einer bestimmten Schicht dominierend empfindlich sind (z.B. die Rotempfindlichkeit der Halogensilberkörner in der Blaugrünschicht) als Hauptempfindlichkeit bezeichnet, während die Empfindlichkeiten dieser Schicht für die anderen Spektralbereiche spektrale Fremdempfindlichkeiten genannt werden.

Es ist zwar aus US-PS 3 252 795 bekannt, eine Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen Blaugrünkuppler enthält, sowohl für rotes Licht als auch für grünes Licht zu sensibilisieren. In Kombination mit dieser Schicht enthält das fotografische Material, dessen Zweck die Vermeidung von Farbverfälschungen ist, ausschließlich eine rotsensibilisierte Schicht, die einen Purpurkuppler, und eine grünsensibilisierte Schicht, die einen Gelbkuppler enthält, d.h. die Farbkuppler kuppeln dort nicht komplementär zu der Spektralempfindlichkeit dieser Schichten. Außerdem wird dort kein IIE erzeugt.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit jeweils wenigstens je einer Schicht, deren Hauptempfindlichkeit blau, grün bzw. rot ist, die die jeweils dazu komplementär kuppelnden Farbkuppler enthält und deren IIE in der blau- und in der rotempfindlichen Schicht mindestens 5 %, vorzugsweise mindestens 10 % und in der grünempfindlichen Schicht mindestens 10 %, vorzugsweise mindestens 15 % beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einer Schicht, deren Hauptempfindlichkeit grün, und in mindestens einer Schicht, deren Hauptempfindlichkeit blau ist, eine Rotfremdempfindlichkeit erzeugt wird, wobei die Hauptempfindlichkeit 8 bis 25 DIN, vorzugsweise 12 bis 20 DIN, größer als die Fremdempfindlichkeiten ist.

Vorzugsweise wird zusätzlich in mindestens einer Schicht, deren Hauptempfindlichkeit grün, und in mindestens einer Schicht, deren Hauptempfindlichkeit rot ist, eine Blaufremdempfindlichkeit, und in mindestens einer Schicht, deren Hauptempfindlichkeit blau, und in mindestens einer Schicht, deren Hauptempfindlichkeit rot ist, eine Grünempfindlichkeit erzeugt, wobei die vorstehend angegebenen Empfindlichkeitsunterschiede einzuhalten sind.

Bei Color-Negativmaterial ist es darüberhinaus empfehlenswert, daß die Rotfremdempfindlichkeit in der grünempfindlichen Schicht von der Rotfremdempfindlichkeit in der blauempfindlichen Schicht um nicht mehr als 3 DIN, vorzugsweise 1 DIN abweicht und daß die bei Rotbelichtung sich ergebenden Purpur- und Gelbfremdgradationen innerhalb eines Belichtungsbereiches von mindestens 5 DIN, vorzugsweise mindestens 10 DIN um nicht mehr als 25 %, vorzugsweise um nicht mehr als 10 % voneinander abweichen.

Eine mögliche Ausführungsform der Erfindung besteht darin, einen Teil der Halogensilberkörner einer Schicht, vorzugsweise die kleineren Körner der niedrigempfindlichen Schicht einer Farbe, wenn dieser Farbe mehrere Teilschichten zugeordnet sind, in der oben genannten Weise gezielt auf spektrale Fremdempfindlichkeit zu sensibilisieren. Dabei kann die Größe der geforderten Fremdempfindlichkeit am zweckmäßigsten durch die Menge des angewendeten spektralen (Fremd-)Sensibilisators in Kombination mit der spektralen Hauptempfindlichkeit der dazu verwendeten Halogensilberkörner und anderer hierfür relevanter Schichtparameter (beispielsweise Kuppler- und DIR-Kuppler-Gehalt der Schicht; Positionierung der Schicht im Schichtverband; Stabilisatorzusatz und dergleichen) eingestellt werden.

Die erforderlichen Gradationen der Fremdfarbdichtekurven werden zweckmäßigerweise bei gegebenen Schichtparametern durch die Menge der spektral fremdsensibilisierten Halogensilberkörner eingestellt.

In einer anderen möglichen Ausführungsform werden die spektral fremdempfindlichen Emulsionskörner auch in zusätzlichen Schichten im Schichtverband untergebracht.

Grundsätzlich sind folgende Ausführungsformen möglich:

1. In einer Schicht befinden sich neben den spektral hauptempfindlichen AgX-Körnern auch solche, die spektral haupt- und fremdempfindlich sind.
2. In einer Schicht befinden sich neben den spektral hauptempfindlichen AgX-Körnern solche, die nur fremdempfindlich sind.
3. In einer Schicht befinden sich nur AgX-Körner, die haupt- und fremdempfindlich sind.
4. Die haupt- und fremdempfindlichen AgX-Körner befinden sich jeweils in verschiedenen Schichten.
5. Kombinationen von 1 bis 4.

Vorzugsweise befinden sich in einer Schicht neben den spektral hauptempfindlichen AgX-Körnern auch solche, die spektral haupt- und fremdempfindlich sind.

Die Schichten enthalten in üblicher Weise die zur spektralen Hauptempfindlichkeit komplementären Farbkuppler, also die rotempfindliche Schicht Blaugrünkuppler, die grünempfindliche Schicht Purpurkuppler und blauempfindliche Schicht Gelbkuppler.

Bei der Herstellung des lichtempfindlichen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials können die Kuppler in bekannter Weise in die Gießlösung der Silberhalogenidemulsionsschichten oder anderer Kolloidschichten eingearbeitet werden. Beispielsweise können die öllöslichen oder hydrophoben Kuppler vorzugsweise aus einer Lösung in einem geeigneten Kupplerlösungsmittel (Ölbildner) gegebenenfalls 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 Lösung des Kupplers braucht nicht direkt in die Gießlösung für die Silberhalogenidemulsionsschicht oder eine andere wasserdurchlässige Schicht dispergiert zu werden; sie kann vielmehr auch vorteilhaft zuerst in einer wäßrigen nichtlichtempfindlichen Lösung eines hydrophilen Kolloids dispergiert werden, worauf das erhaltene Gemisch gegebenenfalls nach Entfernung der verwendeten niedrig siedenden organischen Lösungsmittel mit der Gießlösung für die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht oder einer anderen wasserdurchlässigen Schicht vor dem Auftragen vermischt wird. Gut geeignet sind auch sogenannte Latexkuppler.

Als lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionen eignen sich Emulsionen von Silberchlorid, Silberbromid oder Gemischen davon, evtl. mit einem geringen Gehalt an Silberiodid bis zu 10 mol-% in einem der üblicherweise verwendeten hydrophilen Bindemittel. Die Silberhalogenidkörner können durch die üblichen kristallografischen Flächen (100, 111, 110) begrenzt sein. Sie können homo- oder heterodispers, verzwillingt oder nicht verzwillingt, schalenförmig aufgebaut oder plättchenhaft (T-grains) sein, wobei die reinen Typen oder Mischungen einzelner Sorten zum Einsatz kommen können. Als Bindemittel für die fotografischen Schichten wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere natürliche oder synthetische Bindemittel ersetzt werden.

Die Emulsionen können in der üblichen Weise chemisch sensibilisiert sein, und die Emulsionsschichten wie auch andere nichtlichtempfindliche Schichten können in der üblichen Weise mit bekannten Härtungsmitteln gehärtet sein.

Jede der genannten lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder in bekannter Weise, z.B. bei der sogenannten Doppelschichtanordnung, auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Üblicherweise sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger näher angeordnet als grünempfindliche

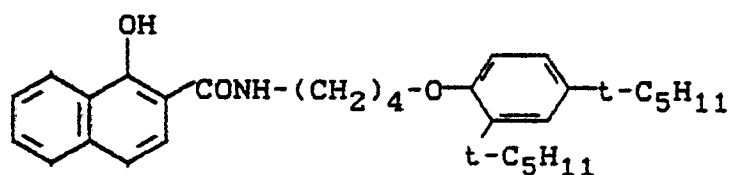
- Silberhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen grünempfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten eine nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet. Es sind aber auch andere Anordnungen denkbar. Zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit ist in der Regel eine nicht lichtempfindliche Zwischenschicht angeordnet, die Mittel zur Unterbindung der Fehldiffusion von Entwickleroxida-
 5 tionenprodukten enthalten kann. Falls mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit vorhanden sind, können diese einander unmittelbar benachbart sein oder so angeordnet sein, daß sich zwischen ihnen eine lichtempfindliche Schicht mit anderer Spektralempfindlichkeit befindet (DE-A-1 958 709, DE-A-2 530 645, DE-A-2 622 922).
- Bei den Farbkupplern kann es sich sowohl um übliche 4-Äquivalentkuppler handeln als auch um 2-Äquivalentkuppler, bei denen zur Farberzeugung eine geringere Menge Silberhalogenid erforderlich ist. 2-Äquivalentkuppler leiten sich bekanntlich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind sowohl solche zu rechnen, die praktisch farblos sind, als auch solche, die eine
 15 intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird. Letztere Kuppler können ebenfalls zusätzlich in den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten vorhanden sein und dort als Maskenkuppler zur Kompensierung der unerwünschten Nebendichten der Bildfarbstoffe dienen. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind aber auch die bekannten Weißkuppler zu rechnen, die jedoch bei Reaktion mit Farbreaktungsprodukten keinen
 20 Farbstoff ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner die bekannten DIR-Kuppler zu rechnen, bei denen es sich um Kuppler handelt, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbreaktungsprodukten als diffundierender Entwicklungsinhibitor in Freiheit gesetzt wird. Auch andere fotografisch wirksame Verbindungen, z.B. Entwicklungssaccharate oder Schleiermittel, können bei der Entwicklung aus solchen Kupplern freigesetzt werden.
- Für Purpur werden 2-Äquivalentkuppler des Pyrazolotriazoltyps; für Blaugrün Ureidophenolkuppler bevorzugt. Über die genannten Bestandteile hinaus kann das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung weitere Zusätze enthalten, zum Beispiel Antioxidantien, farbstoffstabilisierende Mittel und Mittel zur Beeinflussung der mechanischen und elektrostatischen Eigenschaften. Um die nachteilige
 30 Einwirkung von UV-Licht auf die mit dem erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial hergestellten Farbbilder zu vermindern oder zu vermeiden, ist es vorteilhaft, in einer oder mehreren der in dem Aufzeichnungsmaterial enthaltenen Schichten, vorzugsweise in einer der oberen Schichten, UV-absorbierende Verbindungen zu verwenden. Geeignete UV-Absorber sind beispielsweise in US-A-3 253 921, DE-C-2 036 719 und EP-A-0 057 160 beschrieben.
- Zur Herstellung farbfotografischer Bilder wird das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial, mit einer Farbreaktungs-
 35 entwicklerverbindung entwickelt. Als Farbreaktungs- entwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethinfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farbreaktungs- entwicklerverbindungen sind aromatische mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine, wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-ethyl-N-methylsulfonyl-
 40 methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin, 1-(N-ethyl-N-hydroxyethyl-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin.

Beispiel 1

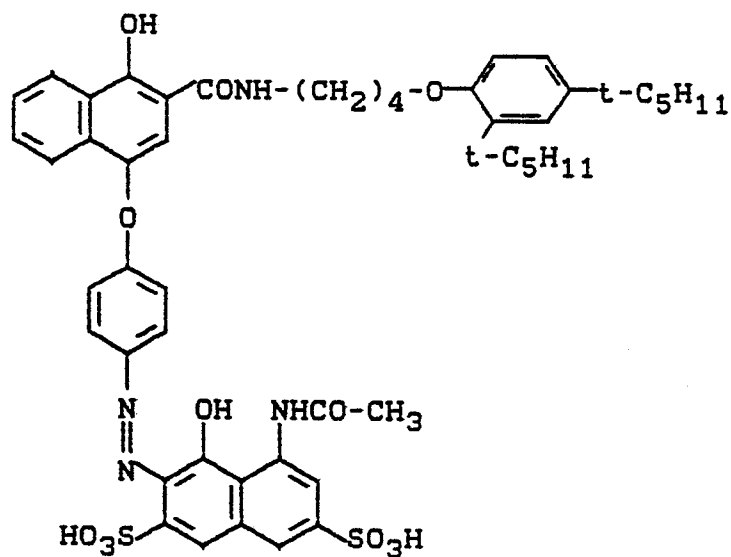
- Es wurde ein Color-Negativfilmschichtaufbau hergestellt, indem auf einen transparenten Schichtträger nacheinander die nachfolgend beschriebenen Schichten aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberauftrag werden die äquivalenten Mengen AgNO₃ angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen waren mit 0,1 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pro 100 g AgNO₃
 50 stabilisiert.
1. Schicht: (Antihaloschicht)
 Schwarzes kolloidales Silbersol mit 1,5 g
 Gelatine und 0,33 g Ag
 2. Schicht: (Zwischenschicht)
 55 0,4 g Gelatine und 0,2 g 2,5-Diisooctyl-Hydrochinon

3. Schicht: (niedrigempfindliche, rotsensibilisierte Schicht)

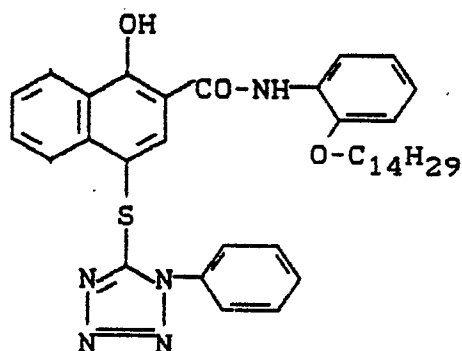
2,5 g AgNO₃ der mittelempfindlichen, spektral rotsensibilisierten Ag (Br, J)-Emulsion RM (1) und 0,6 g AgNO₃ der niedrigempfindlichen, spektral rotsensibilisierten Ag (Br, J, Cl)-Emulsion RN (1), 2,2 g Gelatine, 0,6 g Blaugrünkuppler der Formel



emulgiert mit 0,48 g Dibutylphthalat,
75 mg Rotmaske der Formel

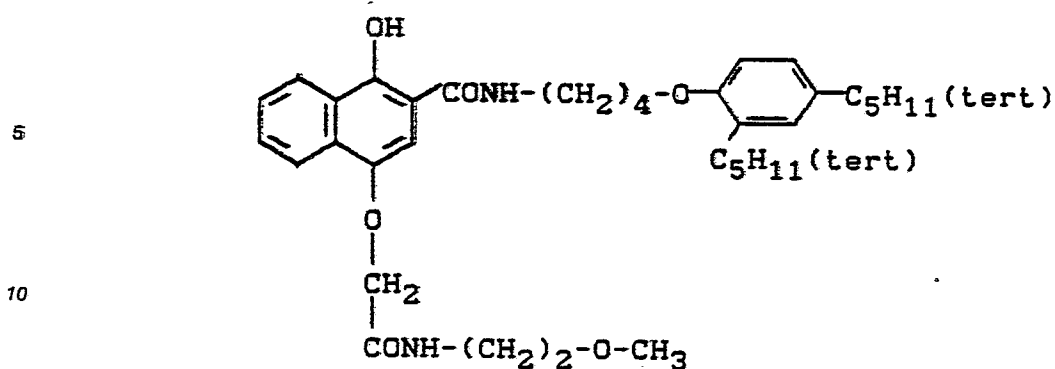


und 40 mg DIR-Kuppler der Formel



4. Schicht: (hochempfindliche, rotsensibilisierte Schicht)

2,7 g AgNO₃ der hochempfindlichen, spektral rot sensibilisierten Emulsion RH (1), 1,9 g Gelatine, 15 mg des Blaugrünkupplers der Formel



emulgiert mit 22,5 mg Dibutylphthalat.

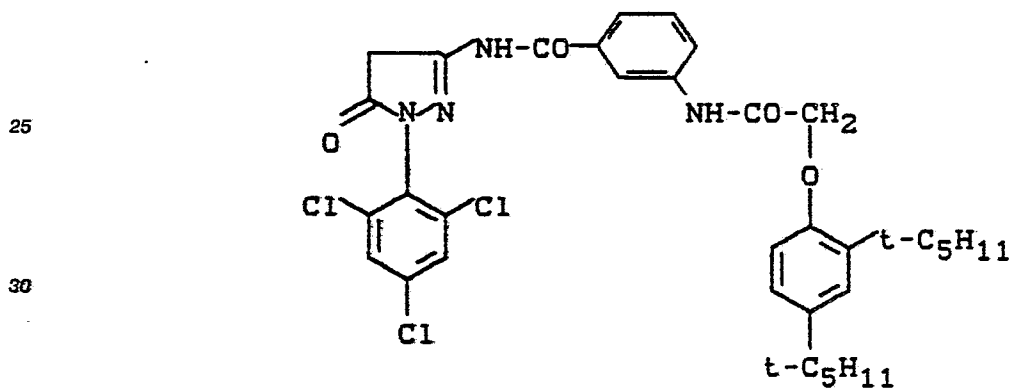
15 5. Schicht: (Zwischenschicht)

0,7 g Gelatine und 0,2 g 2,5-Diisooctylhydrochinon

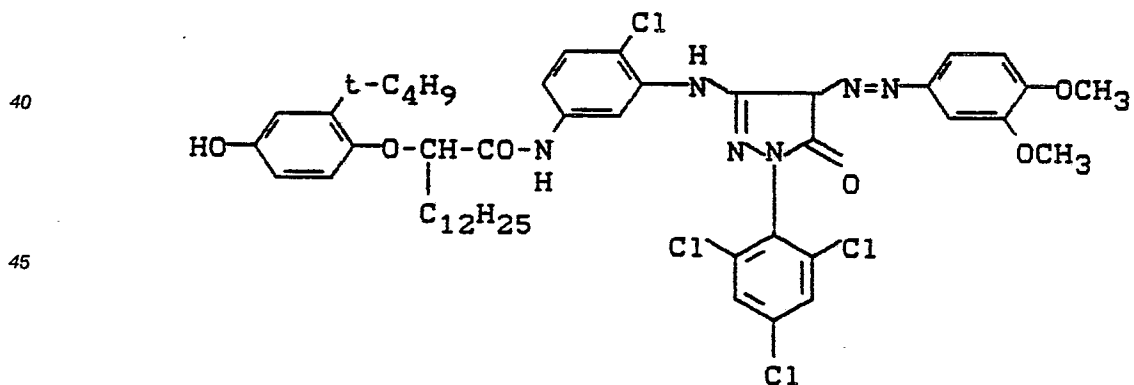
6. Schicht: (niedrigempfindliche, grünsensibilisierte Schicht)

1,8 g AgNO₃ der mittlerempfindlichen, spektral grün sensibilisierten Ag (Br, J)-Emulsion GM (1) und 0,5 g AgNO₃ der niedrigempfindlichen, spektral grün sensibilisierten Ag (Br, J, Cl)-Emulsion GN (1),

20 1,6 g Gelatine, 0,5 g des Purpurkupplers der Formel

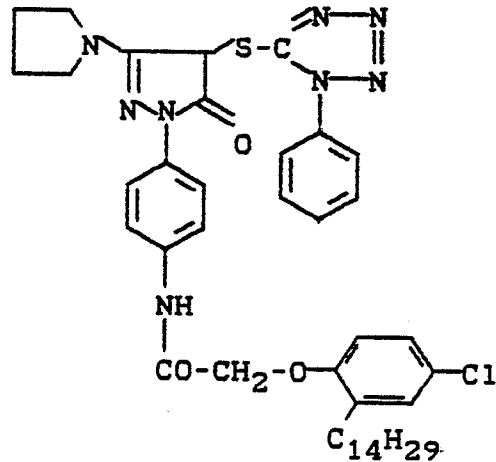


35 emulgiert in 0,5 g Trikresylphosphat,
95 mg der Gelbmaske der Formel



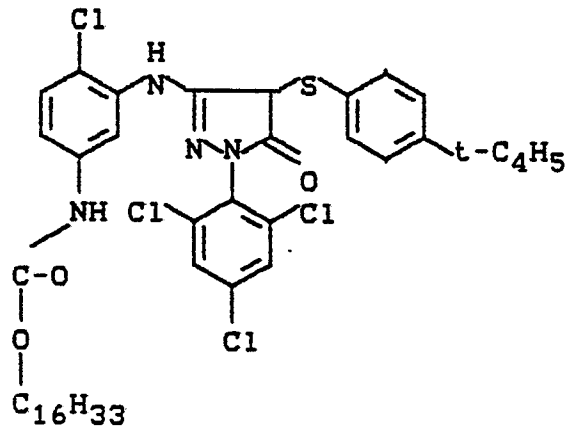
50 und 65 mg des DIR-Kupplers der Formel

55



7. Schicht: (hochempfindliche, grünsensibilisierte Schicht)

2,1 g AgNO₃ der hochempfindlichen, spektral grün sensibilisierten Emulsion GH (1),
1,4 g Gelatine, 12 mg Purpurkuppler der Formel



emulgiert mit 24 mg Trikresylphosphat und 5 mg der Gelbmaske gemäß Schicht 6.

8. Schicht: (Zwischenschicht)

0,5 g Gelatine und 0,15 g 2,5-Diisooctylhydrochinon

9. Schicht: (Gelbfilterschicht)

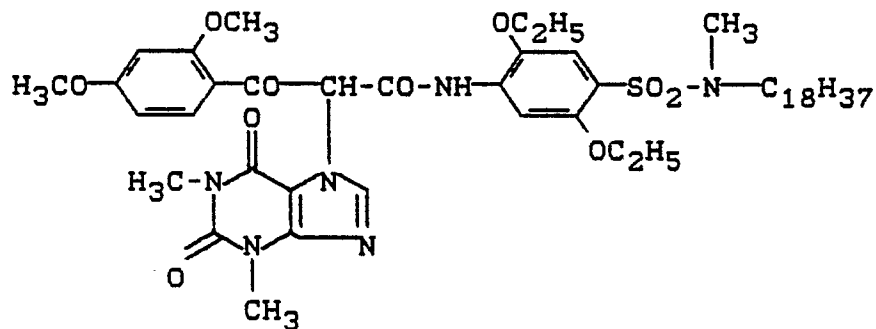
gelbes kolloidales Silbersol mit 0,2 g Ag und 0,9 g Gelatine

10. Schicht: (niedrigempfindliche, blauempfindliche Schicht)

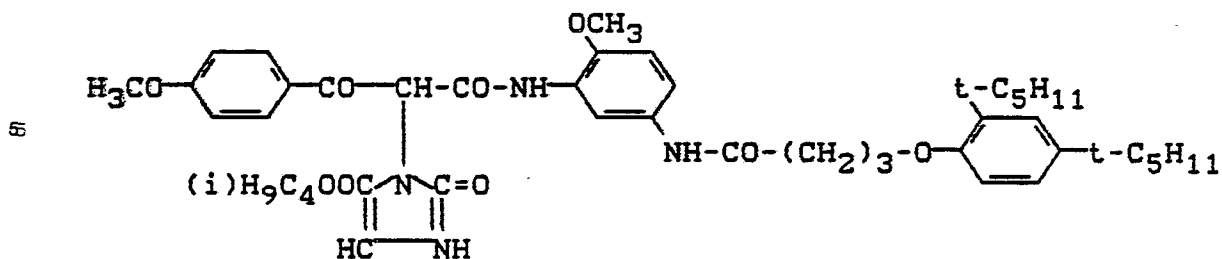
0,4 g AgNO₃ der mittlerempfindlichen, spektral blau empfindlichen Ag (Br, J, Cl)-Emulsion BM (1) und 0,3 g AgNO₃ der niedrigempfindlichen, spektral blau empfindlichen Emulsion BN (1),

0,85 g Gelatine,

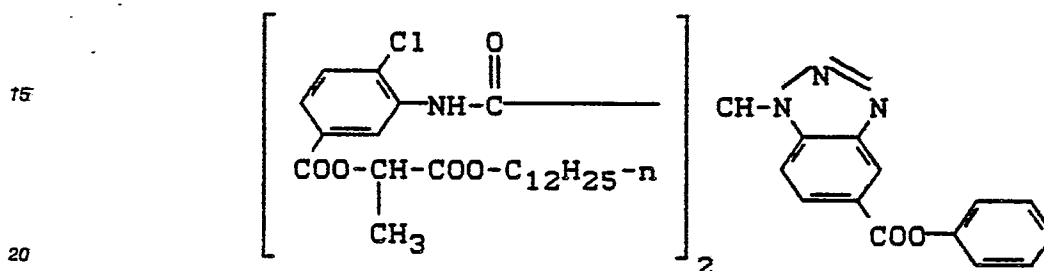
0,45 g Gelbkuppler der Formel



und 0,45 g Gelbkuppler der Formel



10 beide zusammen emulgiert in 1,35 g Trikresylphosphat sowie 0,2 g des DIR-Kupplers der Formel



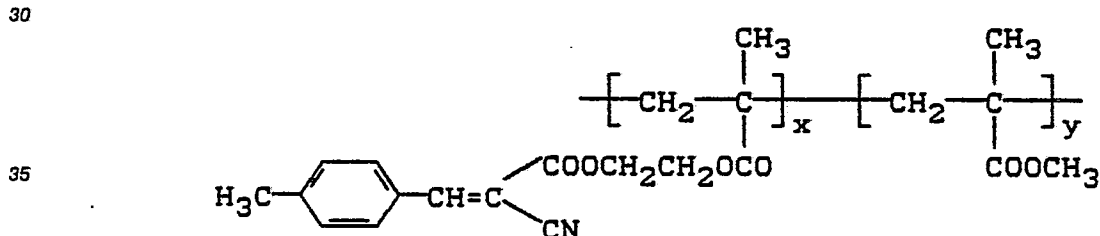
11. Schicht: (hochempfindliche, blauempfindliche Schicht)

1,0 g AgNO₃ der hochempfindlichen, spektral blauempfindlichen Ag (Br, J, Cl)-Emulsion BH (1),
 25 1,2 g Gelatine, 0,20 g Gelbkuppler gemäß Schicht 10, 1. Formel, und 0,2 g Gelbkuppler gemäß Schicht 10, 2. Formel, emulgiert zusammen mit 0,6 g Trikresylphosphat.

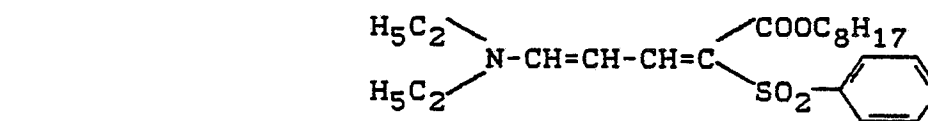
12. Schicht: (Schutzschicht)

1,2 g Gelatine

0,2 g des UV-Absorbers der Formel



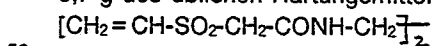
mit einem Gewichtsverhältnis x : y von 7 : 3 und einem M_w von etwa 50 000
 40 und 0,3 g des UV-Absorbers der Formel



13. Schicht: (Härtungsschicht)

1,5 g Gelatine und

0,7 g des üblichen Härtungsmittels der Formel



Beispiele 2 bis 4

Die folgenden Beispiele unterscheiden sich von Beispiel 1 wie folgt:

55

In Beispiel 2 sind ein Teil der Silberhalogenidkörner der Schichten 6 (pp) und 10 (gb) auch rotsensibilisiert. In Beispiel 3 sind ein Teil der Silberhalogenidkörner der Schicht 3 (bg) und 10 (gb) auch grünsensibilisiert, ein Teil der Silberhalogenidkörner der Schichten 6 (pp) und 10 (gb) auch rotsensibilisiert. Beispiel 4 entspricht Beispiel 3, enthält aber zwischen den Schichten 2 und 3 eine zusätzliche Steuer-
 5 schicht mit Silberhalogenidkörnern hoher Blauempfindlichkeit und einen bg-Kuppler.

Beispiel 2

10 52 Gew.-% der niedrigempfindlichen, blauempfindlichen Emulsion BN (1) von Schicht 10 werden spektral rot mit soviel Rotsensibilisator sensibilisiert, daß sich bei Rotbelichtung die gleiche Empfindlichkeit wie bei Blaubelichtung ergibt. Der durch diese Rotsensibilisierung bewirkte Zuwachs an Empfindlichkeit gegen Weißlicht wird durch soviel eines Stabilisators zurückgedrückt, wie zur Einstellung der gleichen Weißlicht-Empfindlichkeit erforderlich ist, welche vor der spektralen Sensibilisierung vorlag.

15 56 Gew.-% der in Schicht 6 vorhandenen, niedrigempfindlichen Emulsion GN (1) werden mit verminderter Menge an Grün-Sensibilisator und mit Rotsensibilisator derart sensibilisiert, daß sich die gleiche Empfindlichkeit gegen weißes Licht wie bei Beispiel 1 ergibt und daß die Grünempfindlichkeit dieses GN(1)-Emulsionsanteils gleich dessen Rotempfindlichkeit ist.

20

Beispiel 3

Beispiel 2 wird wiederholt, aber 50 Gew.-% des nicht rotsensibilisierten Anteils der niedrigempfindlichen Emulsion BN (1) von Schicht 10 werden spektral grün auf gleiche Empfindlichkeit bei Grünbelichtung wie
 25 bei Blaubelichtung sensibilisiert; der Zuwachs an Weißempfindlichkeit wird durch Zusatz eines Stabilisators, auf den Wert zurückgestellt, der vor dieser spektralen Sensibilisierung vorlag;

62,5 Gew.-% der niedrigempfindlichen Emulsion RN (1) von Schicht 3 werden mit verminderter Menge an Rotsensibilisator und zusätzlich noch mit Grünsensibilisator derart sensibilisiert, daß sich die gleiche Empfindlichkeit gegen weißes Licht wie bei Beispiel 1 ergibt, und daß die Rotempfindlichkeit dieses RN(1)
 30 Emulsionsanteils gleich dessen Grünempfindlichkeit ist.

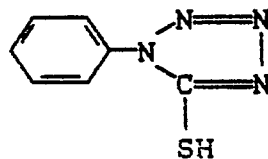
Beispiel 4

35 Beispiel 3 wird wiederholt, aber zwischen Schicht 2 und Schicht 3 wird die folgende Schicht 2a gegossen:

Schicht 2a:

0,5 g AgNO₃ der hoch-blauempfindlichen Emulsion BH (1) mit 0,20 g Blaugrün-Kuppler gemäß Schicht 4 und 30 mg DIR-Kuppler gemäß Schicht 3 sowie 0,8 g Gelatine.

40 Durch Zusatz des Stabilisators der Formel



45

wird die Blauempfindlichkeit von 28,0 DIN auf 26,0 DIN vermindert.

Die in den Beispielen 1 bis 4 verwendeten Silberhalogenidemulsionen sind in der nachfolgenden
 50 Tabelle 1 zusammengestellt.

Die dort angegebenen Empfindlichkeiten beziehen sich jeweils auf den Wert, den man erhält, wenn man die Emulsion als Einzel-Emulsion zusammen mit den übrigen Bestandteilen der Schicht, in der diese Emulsion jeweils enthalten ist, als Einzelschicht vergießt, mit Licht des angegebenen Spektralbereichs hinter einem grauen Stufenkeil belichtet und dann in dem gleichen, weiter hinten angegebenen Color-Negativ-
 55 Prozeß verarbeitet.

50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Tabelle 1

Emulsions- bezeichnung	Empfindlich- keit (DIN)	Spektrale Sensibili- sierung	Mittlerer Korndurch- messer	Bromidge- halt (Mol-%)	Jodidge- halt (Mol-%)	Chlorid- gehalt (Mol-%)
RH (1)	28,0	Rot	0,85	90,5	8,5	1
RM (1)	20,2	Rot	0,45	95,5	4,5	0
RN (1)	11,8	Rot	0,27	94,5	5,0	0,5
GH (1)	26,5	Grün	0,75	92,0	7,6	0,4
GM (1)	18,4	Grün	0,42	95,0	5,0	0
GN (1)	10,5	Grün	0,25	93,1	5,4	1,5
BH (1)	25,2	Blau	0,95	90,7	9,0	0,3
BM (1)	17,2	Blau	0,52	94,5	4,6	0,9
BN (1)	11,8	Blau	0,22	96,4	3,0	0,6

Alle Silberhalogenidemulsionen waren mit 0,1 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pro 100 g AgNO₃ stabilisiert.

55 Jeweils eine Probe der Materialien aus Beispielen 1 bis 4 wurde hinter einem grauen Stufenkeil mit Licht der jeweils angegebenen Spektralfarbe belichtet und dann nach einem Color-Negativ-Verarbeitungsverfahren, wie es in "The British Journal of Photography", (1974), Seiten 597 und 598 beschrieben ist, verarbeitet.

Die Figuren 1 bis 6 zeigen die an den vier Color-Negativ-Schichtaufbauten der Beispiele 1 bis 4 erhaltenen Farbdichtekurven (Farbdichten D Gelb (1), Purpur (2) und Blaugrün (3) in Abhängigkeit von der Belichtung log It). Die Figuren 7 bis 12 zeigen die Farbdichtekurven (in Abhängigkeit von der Belichtung log It der Negative der Beispiele 1 bis 4) die erhalten werden, wenn die Negative auf Color-Negativ-Papier zur

5 Positiv-Kopie umkopiert werden.

- Fig. 1 und 7 entsprechen Beispiel 1 bei Rotbelichtung
- Fig. 2 und 8 entsprechen Beispiel 2 bei Rotbelichtung
- Fig. 3 und 9 entsprechen Beispiel 1 bei Grünbelichtung
- Fig. 4 und 10 entsprechen Beispiel 3 bei Grünbelichtung
- 70 Fig. 5 und 11 entsprechen Beispiel 1 bei Blaubelichtung
- Fig. 6 und 12 entsprechen Beispiel 4 bei Blaubelichtung.

Die Farbdichtekurven, die nach den Beispielen 1 bis 4 bei Weißbelichtung erhalten wurden, sind in den Abbildungen gestrichelt gezeichnet. Unter "Weißbelichtung" wird hierbei eine additive Belichtung von Rot + Grün + Blau mit den gleichen Lichtmengen verstanden, wie sie bei den Einzelbelichtungen angewandt

75 werden.

Rotbelichtung:

20 Bei Rotbelichtung werden bei Beispiel 1 nur die Schichten 3 und 4 angesprochen. Die Blaugrün-Farbdichtekurve stellt gegenüber der bei Weißbelichtung infolge des IIE stark auf, während die grünempfindlichen Schichten 6 und 7 und die blauempfindlichen Schichten 10 und 11 nicht angesprochen werden und deshalb gradationslos bleiben (Fig. 1).

Der geringe Gradationsanstieg der pp-Kurve liegt weit außerhalb des bildgenutzten Bereichs.

25 Bei Kopie auf Color-Negativ-Papier zeigen die Grauwerte (= Weißbelichtung des Negativmaterials von Beispiel 1) im log-It-Bereich von 3,5 bis 4,5 Gradation, während bei Rotbelichtung alle drei Farbdichten (gb, pp und bg) in diesem Bereich wegen des IIE (Aufsteilung der bg-Farbdichtekurve bei Rotbelichtung gegenüber der Weißbelichtung) gradationslos werden (Fig. 7).

30 Bei Rotbelichtung von Beispiel 2 werden dagegen im Negativ bei log It > 3,5 auch bei pp und gb ein Anstieg der Farbdichten mit flacherer Gradation als bei Weißbelichtung beobachtet (Fig. 2). Infolge dessen resultiert im Positiv in diesem Bereich eine Gradation in den gb- und pp-Farbdichten, was zu den gewünschten Farbdichte-Abstufungen in den roten Details führt (Fig. 8), ohne daß der Vorteil des IIE (Verminderung der Verschwärzlichkeit der roten Farbtöne infolge Aufsteilung der bg-Farbdichtekurve in der Positiv-Kopie) nachteilig beeinflusst wird.

35

Grünbelichtung

40 Entsprechend der Rotbelichtung wird mit Beispiel 3 gegenüber Beispiel 1 bei der Grünbelichtung der gleiche Vorteil erzielt, was aus einem Vergleich der Fig. 3 (Negativgradation) und Fig. 9 (Positivgradation) nach Stand der Technik mit Fig. 4 (Negativgradation) und Fig. 10 (Positivgradation) nach der Erfindung hervorgeht.

45 Blaubelichtung

Entsprechend der Rotbelichtung wird mit Beispiel 4 gegenüber Beispiel 1 bei der Blaubelichtung der gleiche Vorteil erzielt, was aus einem Vergleich der Fig. 5 (Negativgradation) und Fig. 11 (Positivgradation) nach Stand der Technik mit Fig. 6 (Negativgradation) und Fig. 12 (Positivgradation) nach der Erfindung

50 hervorgeht.

IIE der Beispiele 1 bis 4 (Gradationsaufsteilung der Hauptfarbdichtekurven bei der halben Maximaldichte von Prozent bei Farbauszugsbelichtung im Verhältnis zur Weißbelichtung):

Rotbelichtung aus Fig. 1: + 85 %

Grünbelichtung aus Fig. 3: + 50 %

55 Blaubelichtung aus Fig. 5: + 45 %

Beispiel 5

Es wurde ein Color-Umkehrfilmaufbau hergestellt, indem auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat die folgenden Schichten in der hier angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengen beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

Die verwendeten Silberhalogenid-Emulsionen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die dort angegebenen Empfindlichkeiten beziehen sich jeweils auf den Wert, den man erhält, wenn man die Emulsion als Einzel-Emulsion zusammen mit den übrigen Bestandteilen der Schicht, in der diese Emulsion jeweils enthalten ist, als Einzelschicht vergießt und mit Licht des jeweils angegebenen Spektralbereichs belichtet.

Alle Silberhalogenidemulsionen waren mit 0,1 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pro 100 g AgNO₃ stabilisiert.

Emulsions- bezeichnung	Empfindlich- keit (DIN)	Spektrale Sensibili- sierung	Mittlerer Korndurch- messer	Bromidge- halt (Mol-%)	Jodidge- halt (Mol-%)
RH (2)	25,2	Rot	0,60 µm	93,5	6,5
RM (2)	14,1	Rot	0,35 µm	95,0	5,0
RN (2)	9,4	Rot	0,22 µm	94,0	6,0
GH (2)	23,5	Grün	0,65 µm	95,7	4,3
GM (2)	12,3	Grün	0,33 µm	95,2	4,8
GN (2)	7,8	Grün	0,20 µm	95,2	4,8
BH (2)	23,0	Blau	0,82 µm	96,7	3,3
BM (2)	11,5	Blau	0,38 µm	95,1	4,9
BN (2)	7,5	Blau	0,30 µm	95,5	4,5

Schicht 1: (Antihaloschicht)

Schwarzes kolloidales Silbersol mit 1,5 g

Gelatine und 0,33 g Ag

Schicht 2: (Zwischenschicht)

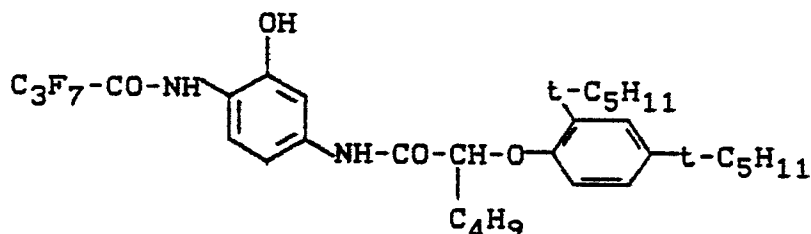
5 0,4 g Gelatine und 0,2 g 2,5-Diisooctylhydrochinon

Schicht 3: (1. rotsensibilisierte Schicht)

0,58 g AgNO₃ der mittelpfindlichen, rotsensibilisierten Ag (Br, J)-Emulsion RM (2) und0,38 g AgNO₃ der niedrigempfindlichen, rotsensibilisierten Emulsion RN (2),

0,81 g Gelatine und 0,26 g Blaugrünpuppler der folgenden Formel

10



15

Schicht 4: (2. rotsensibilisierte Schicht)

20 0,84 g AgNO₃ der hochempfindlichen rotsensibilisierten Ag (Br, J)-Emulsion RH (2),

0,7 g Gelatine und 0,58 g des in Schicht 3 enthaltenen Blaugrünpupplers.

Schicht 5: (Zwischenschicht)

1,2 g Gelatine und 0,4 g 2,5-Diisooctylhydrochinon

Schicht 6: (1. grünsensibilisierte Schicht)

25 0,54 g AgNO₃ der mittelpfindlichen, grünsensibilisierten Ag (Br, J)-Emulsion GM (2) und0,36 g AgNO₃ der niedrigempfindlichen, grünsensibilisierten Emulsion GN (2)

0,77 g Gelatine und 0,30 g Purpurkuppler gemäß Beispiel 1, Schicht 6

Schicht 7: (2. grünsensibilisierte Schicht)

0,94 g der hochempfindlichen, grünsensibilisierten Emulsion GH (2),

30 0,87 g Gelatine und 0,64 g des in Schicht 6 enthaltenen Purpurkupplers.

Schicht 8: (Zwischenschicht)

0,4 g Gelatine und 0,2 g 2,5-Diisooctylhydrochinon

Schicht 9: (Gelbfilterschicht)

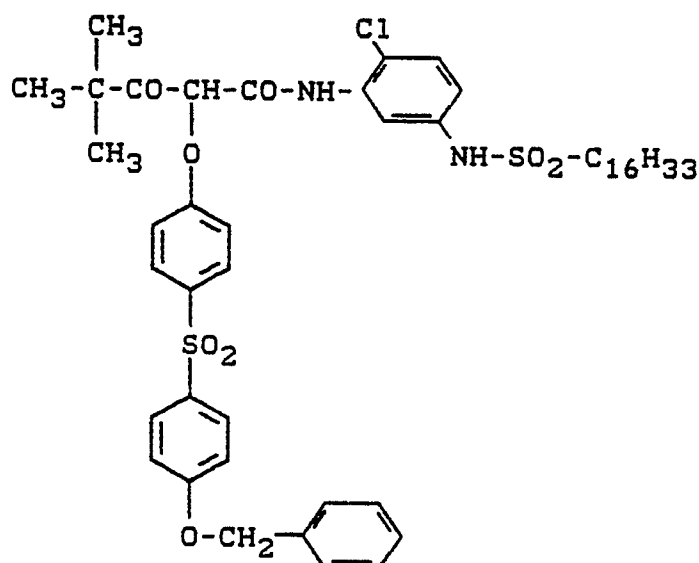
gelbes kolloidales Silbersol mit 0,2 g Ag und 0,9 g Gelatine

35 Schicht 10: (1. blausensibilisierte Schicht)

0,50 g AgNO₃ der mittelpfindlichen, spektral blau sensibilisierten Ag (Br, J)-Emulsion BM (2) und 0,28 gAgNO₃ der niedrigempfindlichen, spektral blau empfindlichen Ag (Br, J)-Emulsion BN (2),

0,56 g Gelatine und 0,47 g Gelbkuppler der folgenden Formel

40



45

50

55

Schicht 11: (2. blausensibilisierte Schicht)

1,3 g AgNO₃ der hochempfindlichen, spektral blau sensibilisierten Emulsion BH (2)

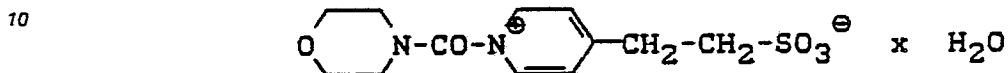
0,76 g Gelatine und 1,42 g des in Schicht 10 enthaltenen Gelbkupplers

Schicht 12: (Schutzschicht)

5 1,2 g Gelatine

Schicht 13: (Härtungsschicht)

1,5 g Gelatine und 0,7 g Härtungsmittel der folgenden Formel



75 Beispiel 6

Beispiel 6 unterscheidet sich von Beispiel 5 dadurch, daß alle Silberhalogenidkörner der niedrigempfindlichen, spektral blausensibilisierten Emulsion BN (2) von Schicht 10 zusätzlich noch spektral rot mit soviel Rotsensibilisator sensibilisiert werden, daß sich bei Rotbelichtung die gleiche Empfindlichkeit ergibt wie bei Blaubelichtung. Der durch diese Rotsensibilisierung bewirkte Zuwachs an Empfindlichkeit gegen 20 Weißlicht wird zurückgedrückt durch soviel eines Stabilisators, wie zur Einstellung der gleichen Weißlicht-Empfindlichkeit erforderlich ist, welche vor der spektralen Rotsensibilisierung vorlag.

Außerdem werden alle Silberhalogenidkörner der spektral grün sensibilisierten, niedrigempfindlichen Emulsion GN (2) von Schicht 6 zusätzlich noch spektral rot sensibilisiert. Die Menge an Grünsensibilisator wird vermindert, und es wird soviel Rotsensibilisator zugesetzt, daß sich die gleiche Empfindlichkeit gegen 25 weißes Licht wie bei Beispiel 5 ergibt, und daß die Rotempfindlichkeit gleich der Grünempfindlichkeit ist.

Je eine Probe der Beispiele 5 und 6 wurden hinter einem grauen Stufenkeil mit Licht der jeweils angegebenen Spektralfarbe belichtet und anschließend in einem Color-Umkehrverarbeitungsvorgang verarbeitet wie in "The British Journal of Photography", 1981, Seiten 889, 890, 910, 911 und 919 beschrieben.

Die Figuren 13 und 14 zeigen die an den Color-Umkehr-Schichtaufbauten erhaltenen Farbdichtekurven 30 (Farbdichten gelb, purpur und blaugrün in Abhängigkeit von der Belichtung (log it)) mit rotem Licht. Die Farbdichtekurven der Weißbelichtung sind gestrichelt eingezeichnet.

Man erkennt aus Fig. 13, daß bei Rotbelichtung des Beispiels 5 im log It-Bereich von 3,2 < log It < 4,2

alle drei Farbdichtekurven (gb, pp und bg) horizontal verlaufen, d.h. keine Dichteabstufungen aufweisen (im 35 Gegensatz zur Weißbelichtung, die in diesem Belichtungsbereich noch Dichteabstufungen liefert).

Die Gradation der pp-Kurve ist bei Beispiel 5 gemäß Fig. 13 auf den Bereich 1,7 < log It < 3,2

beschränkt, da sie durch die pp-Nebendichte des bg-Bildfarbstoffes verursacht wird und daher nur im Bereich der bg-Gradation auftreten kann.

40 Durch die im erfindungsgemäßen Beispiel 6 durchgeführte Maßnahme wird bei Rotbelichtung in den Farbdichtekurven von gb und pp im Bereich log it > 3,2

eine Gradation erzeugt (Fig. 14). Dadurch werden bei der Aufzeichnung roter Details Dichteabstufungen im gleichen Belichtungsbereich log It bewirkt wie im Belichtungsbereich der Weißbelichtung.

45 IIE der Beispiele 5 und 6:

Rotbelichtung aus Fig. 13: + 40 %

Der für den Fall der Rotbelichtung demonstrierte Vorteil wird ebenso bei der Grün-bzw. Blaubelichtung bei erfindungsgemäß modifizierten grün-bzw. blausensibilisierten Schichten erzielt.

50 Ansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit jeweils wenigstens je einer Schicht, deren Hauptempfindlichkeit blau, grün bzw. rot ist, die die jeweils dazu komplementäre kuppelnden Farbkuppler enthält und 55 deren IIE in der blau- und in der rot empfindlichen Schicht mindestens 5 %, vorzugsweise mindestens 10 % und in der grün empfindlichen Schicht mindestens 10 %, vorzugsweise mindestens 15 % beträgt, dadurch

gekennzeichnet, daß in mindestens einer Schicht, deren Hauptempfindlichkeit grün, und in mindestens einer Schicht, deren Hauptempfindlichkeit blau ist, eine Rotfremdempfindlichkeit erzeugt wird, wobei die Hauptempfindlichkeit 8 bis 25 DIN größer als die Fremdempfindlichkeiten ist.

2. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Empfindlichkeitsdifferenz zwischen Haupt- und Fremdempfindlichkeit 12 bis 20 DIN beträgt.

3. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fremdempfindlichkeiten so realisiert sind, daß sich in einer Schicht neben spektral hauptempfindlichen AgX-Körnern solche befinden, die spektral haupt- und fremdempfindlich sind.

4. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei doppel- oder mehrschichtiger Anordnung der farbempfindlichen Schichten die spektrale Fremdempfindlichkeit in der niedrigstempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht realisiert ist.

5. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, wobei zusätzlich in mindestens einer Schicht, deren Hauptempfindlichkeit rot ist, eine Blaufremdempfindlichkeit, und in mindestens einer Schicht, deren Hauptempfindlichkeit blau, und in mindestens einer Schicht, deren Hauptempfindlichkeit rot ist, eine Grünfremdempfindlichkeit erzeugt wird, wobei die Hauptempfindlichkeit 8 bis 25 DIN größer als die Fremdempfindlichkeit ist.

6. Color-Negativ-Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rotempfindlichkeit in der grünempfindlichen Schicht von der Rotfremdempfindlichkeit in der blauempfindlichen Schicht um nicht mehr als 3 DIN abweicht und daß die bei Rotbelichtung sich ergebenden Purpur- und Gelbfremdgradationen innerhalb eines Belichtungsbereiches von mindestens 5 DIN um nicht mehr als 25 % voneinander abweichen.

7. Color-Negativ-Material nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Rotempfindlichkeit in der grünempfindlichen Schicht von der Rotempfindlichkeit in der blauempfindlichen Schicht um nicht mehr als 1 DIN abweicht und daß die bei Rotbelichtung sich ergebenden Purpur- und Gelbfremdgradationen innerhalb eines Belichtungsbereiches von mindestens 10 DIN um nicht mehr als 25 % voneinander abweichen.

30

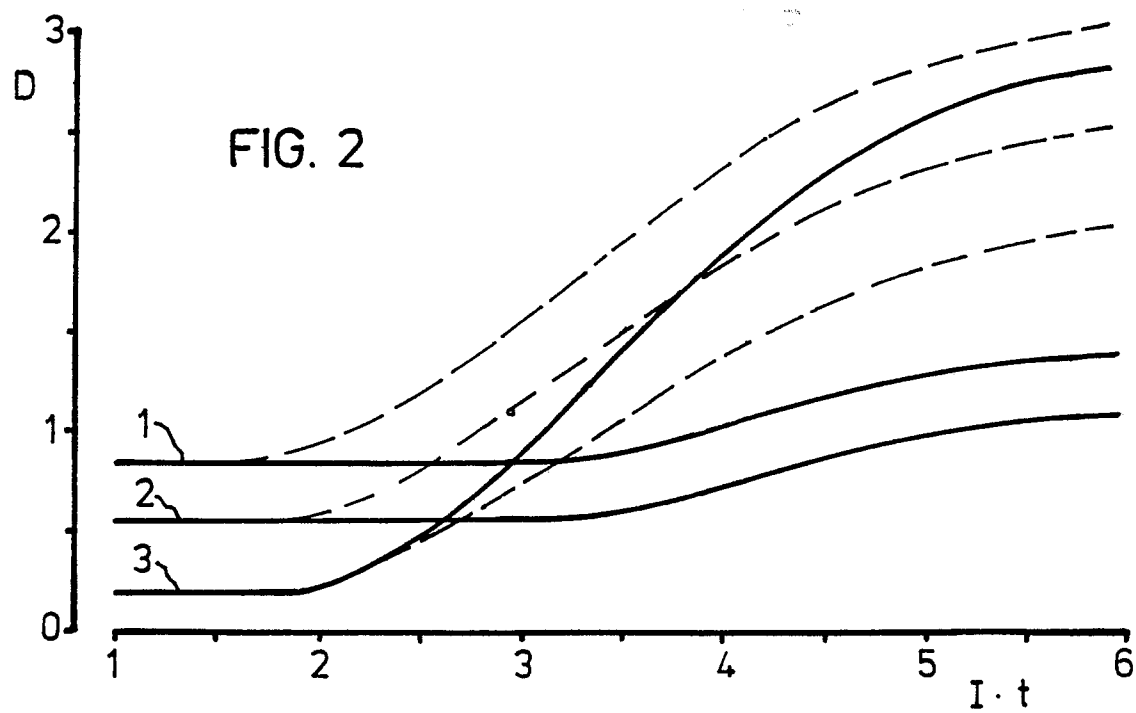
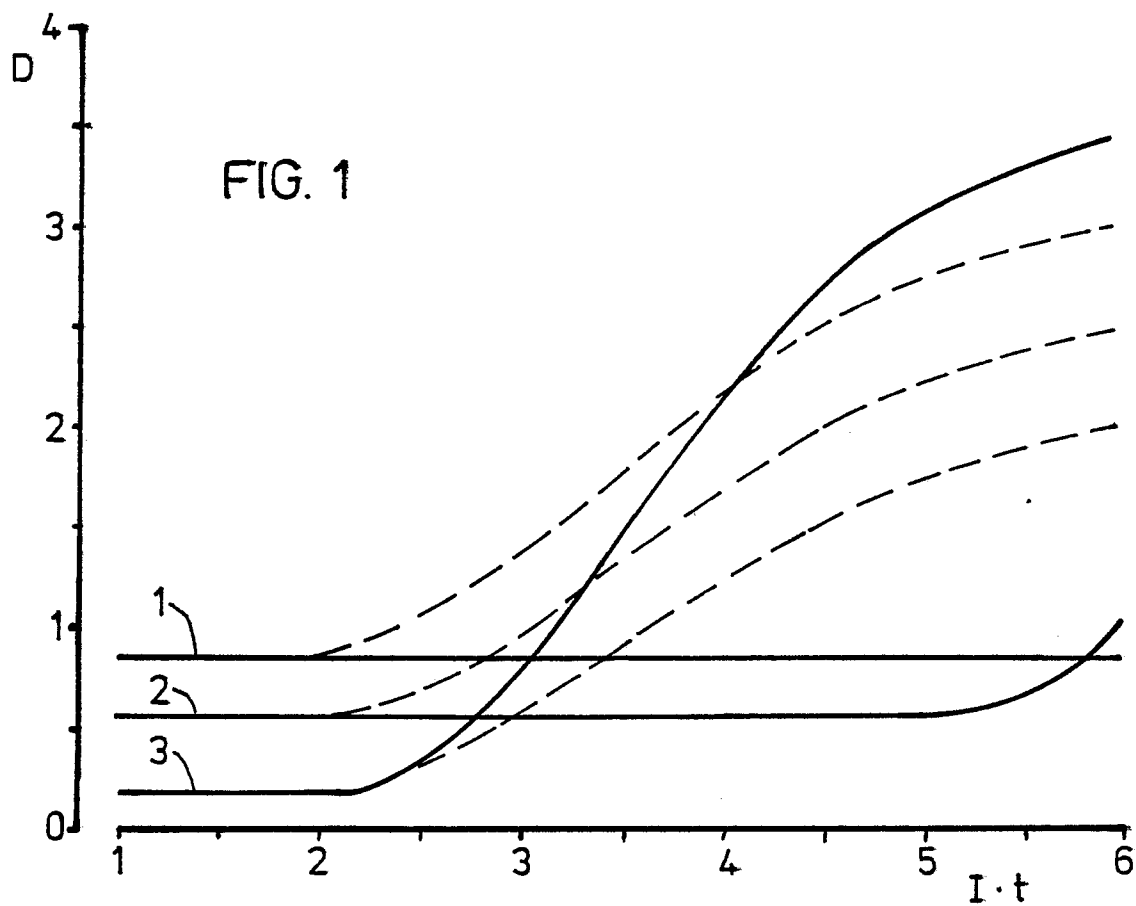
35

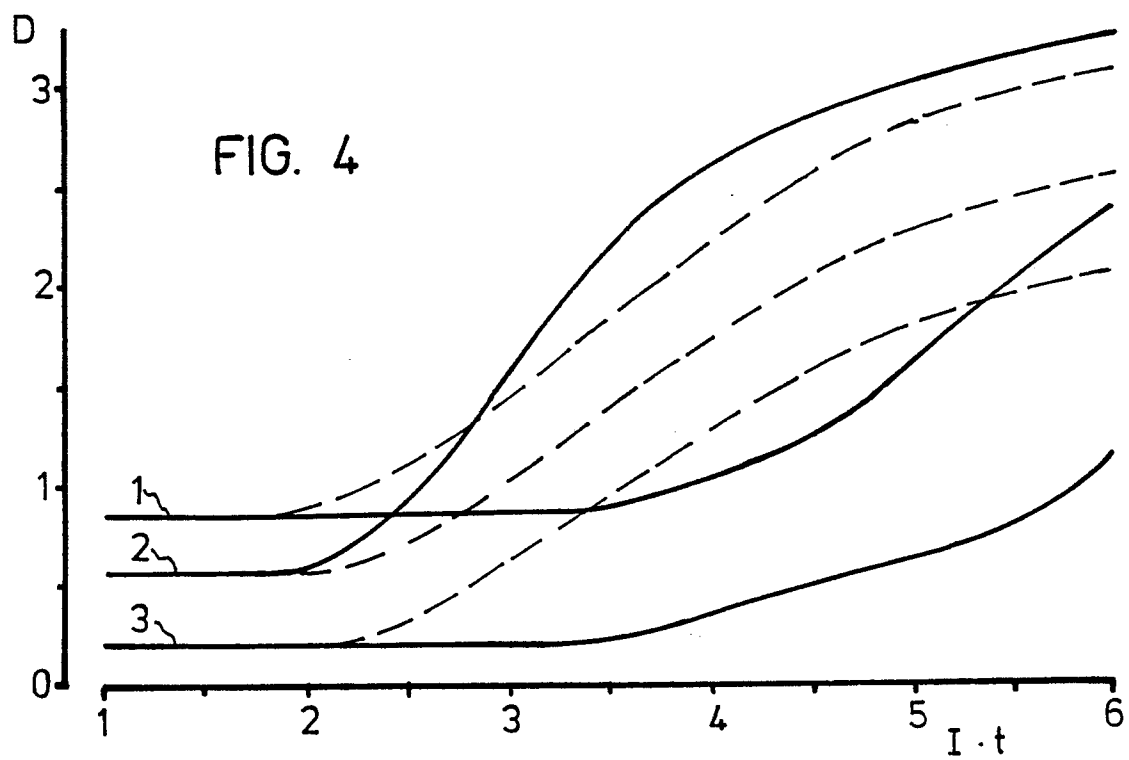
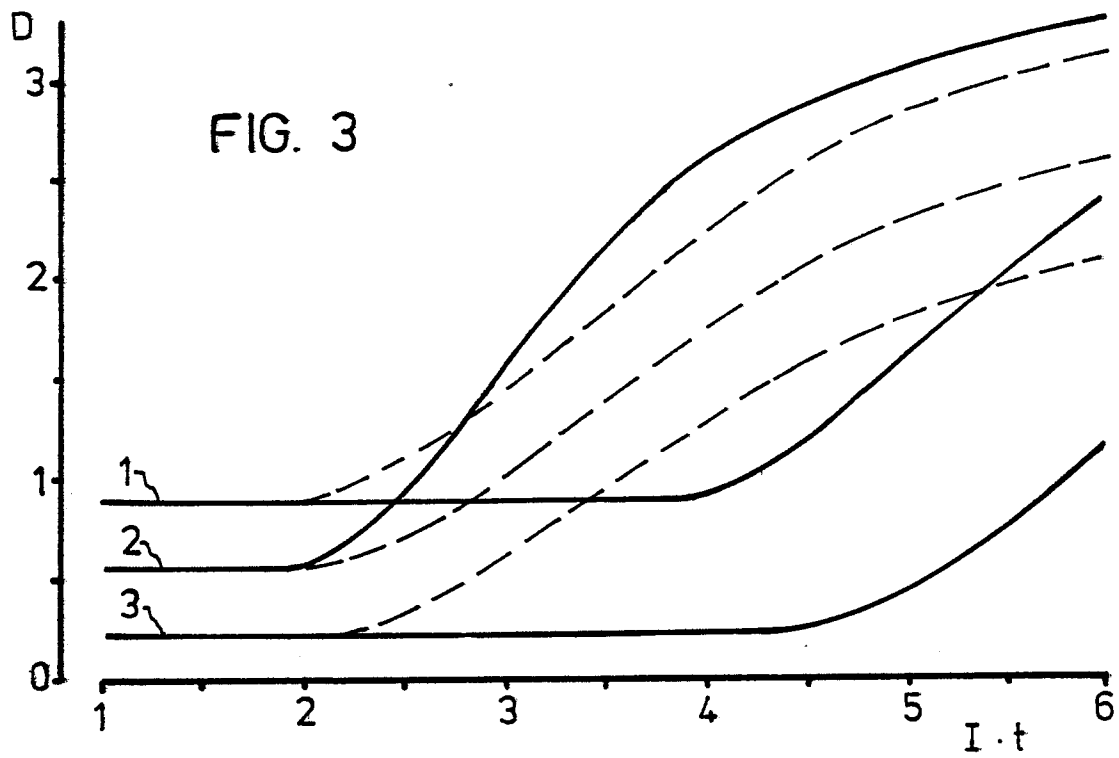
40

45

50

55





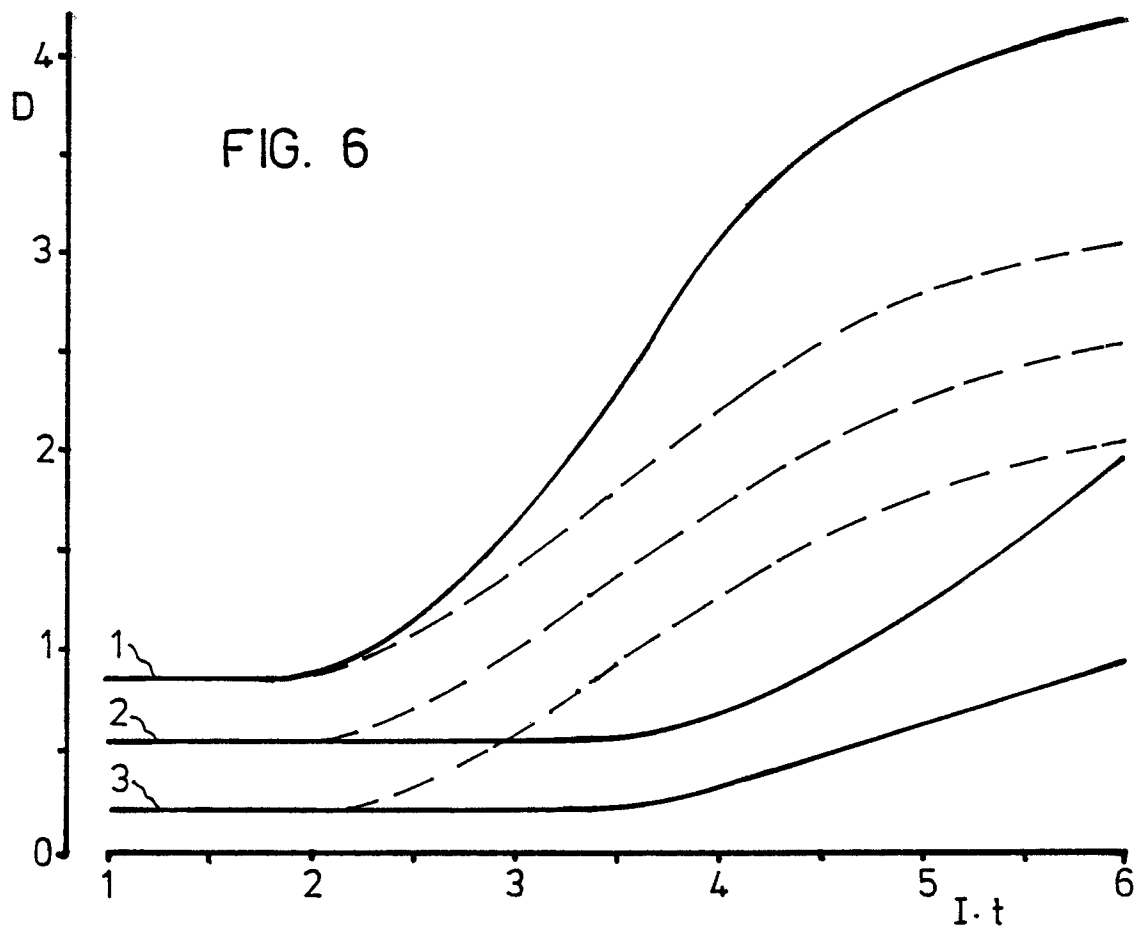
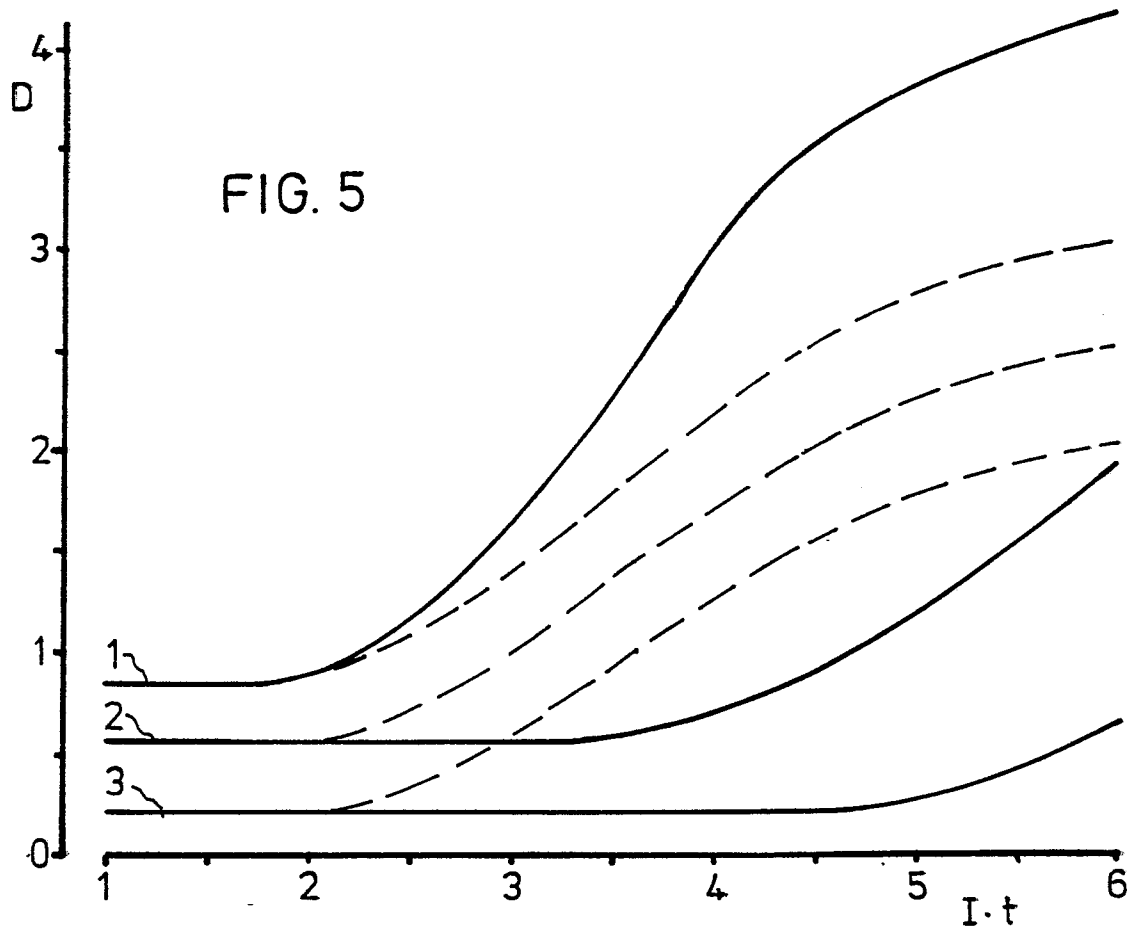


FIG. 7

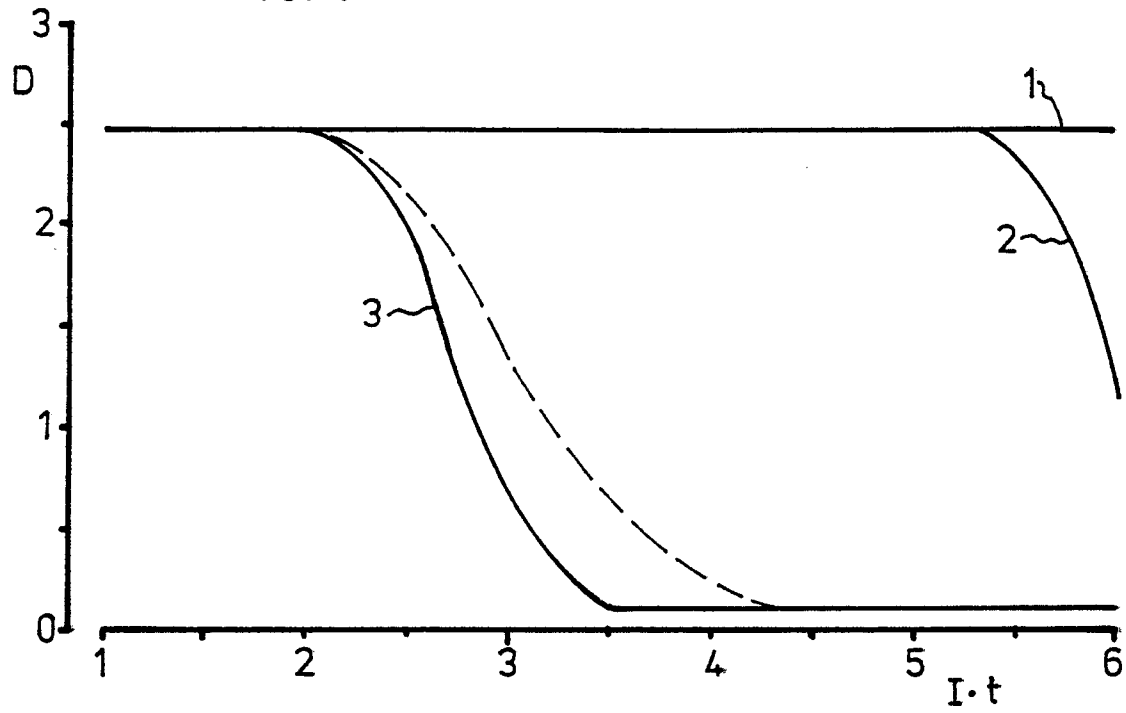


FIG. 8

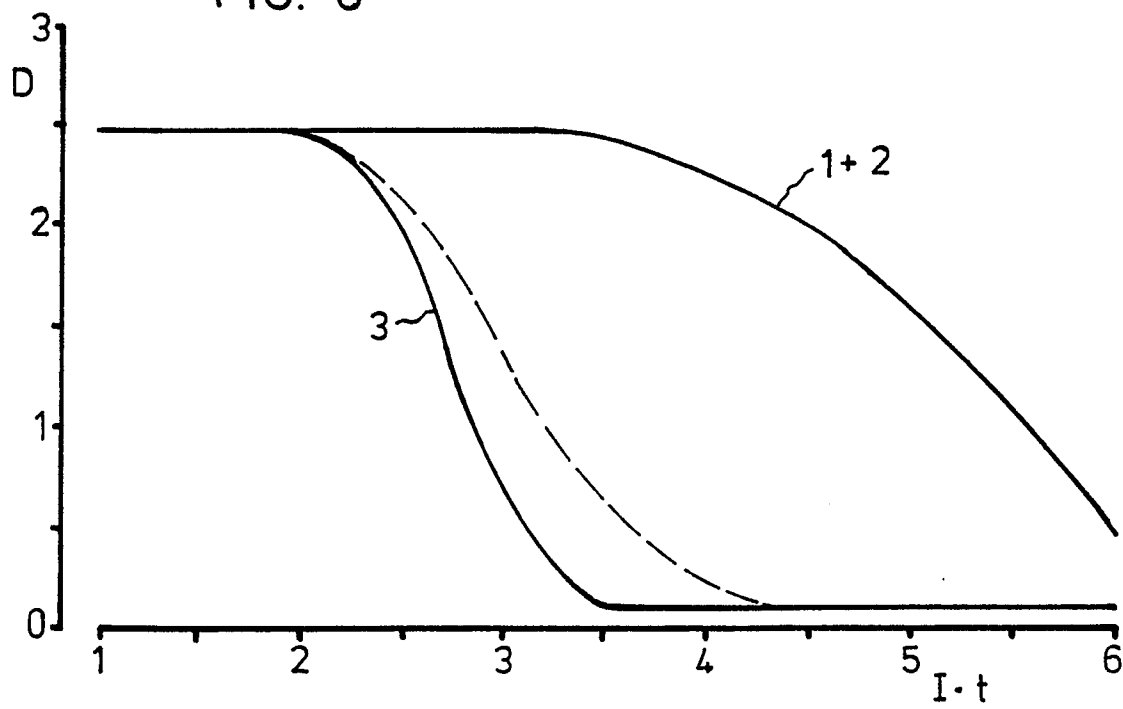


FIG. 9

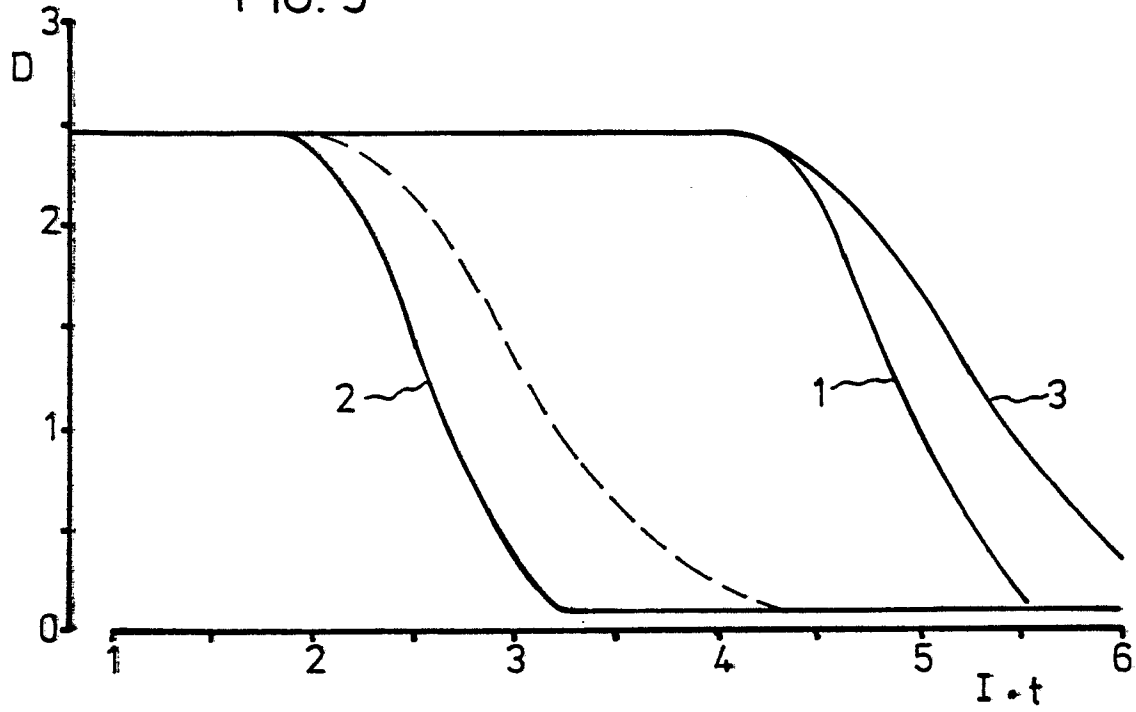


FIG. 10

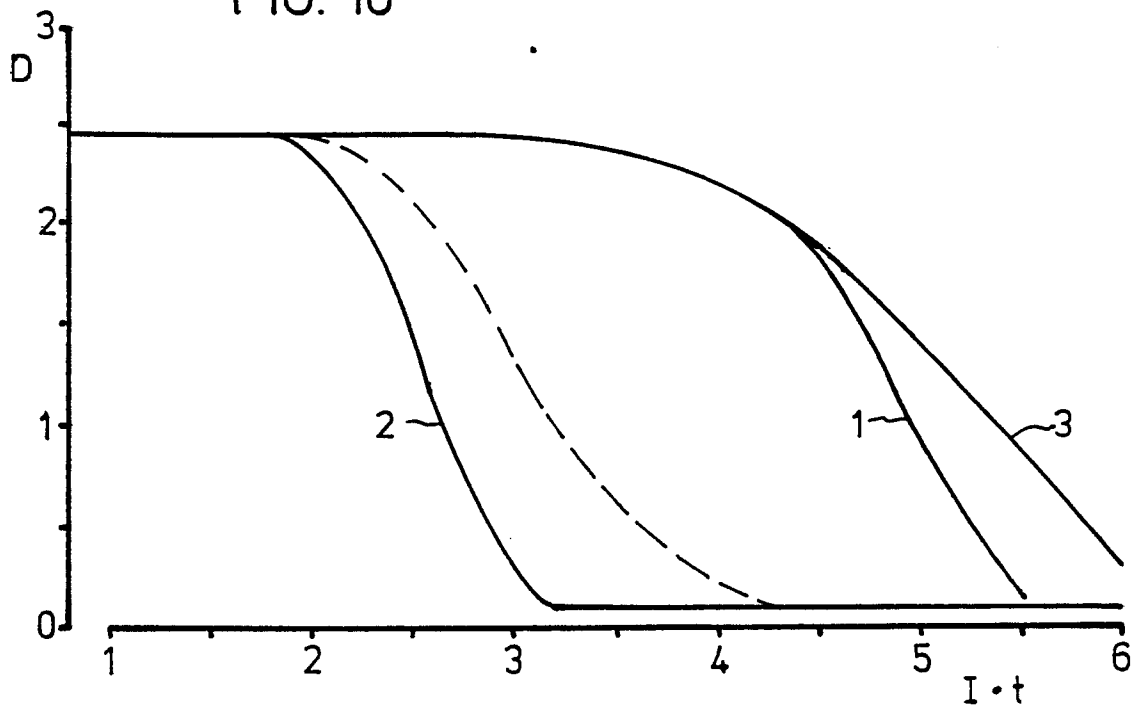


FIG. 11

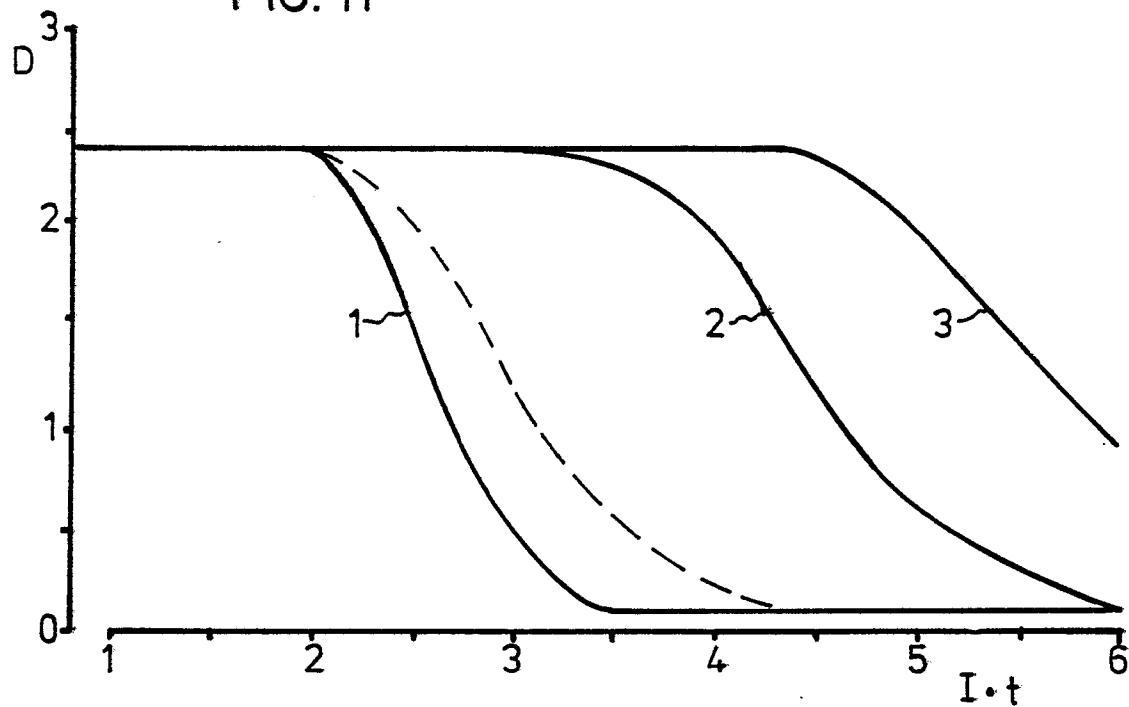


FIG. 12

