

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88117222.5**

51 Int. Cl.4: **G03C 1/06**

22 Anmeldetag: **17.10.88**

30 Priorität: **28.10.87 DE 3736410**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**03.05.89 Patentblatt 89/18**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB NL**

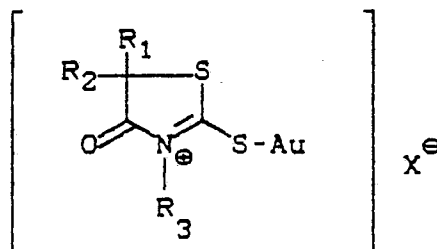
71 Anmelder: **AGFA-GEVAERT AG**

**D-5090 Leverkusen 1(DE)**

72 Erfinder: **Mücke, Bruno, Dr.**  
**Alte Wipperfürther Strasse 105**  
**D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)**  
 Erfinder: **Moll, Franz, Dr.**  
**Euckenstrasse 5**  
**D-5090 Leverkusen 1(DE)**

54 **Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial.**

57 Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial bei dem wenigstens eine Schicht eine Silberhalogenidemulsion mit 95 bis 100 Mol-% Chlorid enthält, die mit einer Kombination aus wenigstens einem Schwefelreißkörper und wenigstens einer Verbindung der Formel



worin  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl und  $\text{X}^-$  ein Anion bedeuten, optimal gereift ist, zeigt bei ausgezeichneter Empfindlichkeit und geringem Schleier eine steile Gradation, insbesondere im Schwellen- und Schulterbereich.

**EP 0 313 949 A1**

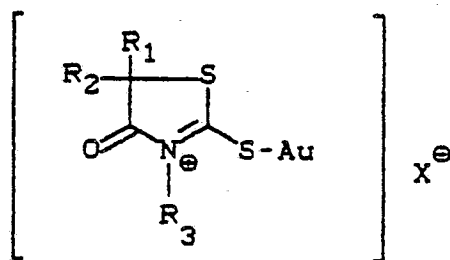
## Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial

Die Erfindung betrifft ein auf besondere Weise chemisch sensibilisiertes farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, insbesondere ein Colornegativpapier, das in wenigstens einer Schicht eine Silberhalogenidemulsion enthält, die im wesentlichen aus Silberchlorid besteht.

Es ist bekannt, Silberhalogenidemulsionen einer kombinierten Schwefel/Goldreifung zu unterwerfen (z.B. DE-A-22 63 910), wobei Gold in Form anorganischer Goldsalze eingesetzt wird. Im Falle von Silberhalogenidemulsionen, die im wesentlichen aus Silberchlorid bestehen, führt dies zu Emulsionen, die zwar eine ausreichende Empfindlichkeit haben, aber nur eine flache Gradation zeigen. Übliche Möglichkeiten, die Gradation aufzuteilen, beispielsweise eine Rhodiumdotierung, führen zu Empfindlichkeitsverlusten, die insbesondere bei der blausensibilisierten Schicht eines Colornegativpapiers, die als üblicherweise unterste Schicht gegenüber den grün- und rotsensibilisierten Schichten in der Empfindlichkeit ohnehin benachteiligt ist, nicht akzeptiert werden können.

Aufgabe der Erfindung war es, ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial bereitzustellen, das eine ausreichende Empfindlichkeit in Kombination mit einer steilen Gradation in allen Farbschichten aufweist, wobei wenigstens eine Farbschicht eine Silberhalogenidemulsion enthält, die im wesentlichen aus Silberchlorid besteht.

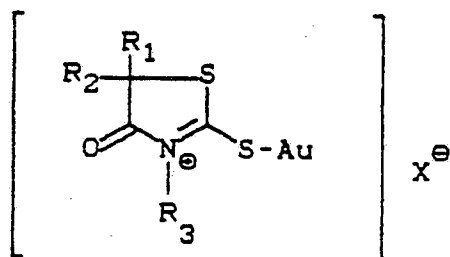
Es wurde nun gefunden, daß man diese Aufgabe lösen kann, wenn man die im wesentlichen aus Silberchlorid bestehende Silberhalogenidemulsion einer Gold/Schwefelreifung unterwirft, bei der als Goldverbindung eine Verbindung, die der Formel



entspricht, worin

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl und X<sup>⊖</sup> ein Anion, insbesondere Halogenid, vorzugsweise Chlorid, bedeuten, eingesetzt wird.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit wenigstens einer blau empfindlichen Schicht, der ein Gelbkuppler zugeordnet ist, wenigstens einer grünempfindlichen Schicht, der ein Purpurkuppler zugeordnet ist und wenigstens einer rotempfindlichen Schicht, der ein Blaugrünkuppler zugeordnet ist, wobei wenigstens eine Schicht eine Silberhalogenidemulsion mit 95 bis 100 Mol-% Chlorid enthält, die mit einer Kombination aus wenigstens einem Schwefelreifkörper und wenigstens einer Verbindung der Formel



worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl und X<sup>⊖</sup> ein Anion bedeuten, optimal gereift ist.

Die erfindungsgemäß gereifte Silberhalogenidemulsion ist insbesondere die blausensibilisierte Emulsion. Vorzugsweise bestehen alle Emulsionen aus 95 bis 100 Mol-% Chlorid. Die Emulsionen enthalten

weiterhin 0 bis 5 Mol-% Bromid, Iodid und Rhodanid, einzeln oder in Kombination, wobei diese Halogenide und Pseudohalogenide im einzelnen vorzugsweise in folgenden Mengen eingesetzt werden: 0,01 bis 0,5 Mol-% Iodid, 0,02 bis 5 Mol-% Bromid und 0,02 bis 5 Mol-% Rhodanid.

Als Schwefelreifikörper kommen im allgemeinen zur Silbersulfidbildung befähigte Verbindungen z.B. Thiosulfat, Thioharnstoff, Thiosemicarbazid und Thiocarbamid, in Frage. Es kommen vorzugsweise 0,5 bis 20 µg/g Ag zur Anwendung. Thiosulfat ist bevorzugt.

In der vorstehenden Formel stehen  $R_1$  und  $R_2$  vorzugsweise für Methyl,  $R_3$  für Wasserstoff. An Goldverbindungen werden insbesondere 0,5 bis 20 µg/g Ag, besonders bevorzugt 1 bis 10 µg/g Ag, eingesetzt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform werden die Emulsionen iridiumdotiert, wobei die Iridiummenge 0,01 bis 0,5 µg/g Ag beträgt.

Die erfindungsgemäß gereifte Emulsion zeigt ohne Empfindlichkeitsverlust die gewünschte steile Gradation sowohl im Schwellen- wie im Schulterbereich.

Bei dem Silberhalogenid kann es sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevorzugt kleiner als 8:1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Die Schichten können aber auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke größer als 8:1 ist.

Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kornbereich (core/shell), wobei die Halogenidzusammensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, wie z.B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unterschiedlich sind. Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2 µm und 2,0 µm, die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Die Emulsionen können außer dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenzotriazol oder Silberbehenat.

Es können zwei oder mehrere Arten von Silberhalogenidemulsionen, die getrennt hergestellt werden, als Mischung verwendet werden.

Die fotografischen Emulsionen können nach verschiedenen Methoden (z.B. P. Glafkides, Chimie et Physique Photographique, Paul Montel, Paris (1967), G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, The Focal Press, London (1966), V.L. Zelikman et al, Making and Coating Photographic Emulsion, The Focal Press, London (1966) aus löslichen Silbersalzen und löslichen Halogeniden hergestellt werden.

Die Fällung des Silberhalogenids erfolgt bevorzugt in Gegenwart des Bindemittels, z.B. der Gelatine und kann im sauren, neutralen oder alkalischen pH-Bereich durchgeführt werden, wobei vorzugsweise Silberhalogenidkomplexbildner zusätzlich verwendet werden. Zu letzteren gehören z.B. Ammoniak, Thioether, Imidazol, Ammoniumthiocyanat oder überschüssiges Halogenid. Die Zusammenführung der wasserlöslichen Silbersalze und der Halogenide erfolgt wahlweise nacheinander nach dem single-jet- oder gleichzeitig nach dem double-jet-Verfahren oder nach beliebiger Kombination beider Verfahren. Bevorzugt wird die Dosierung mit steigenden Zuflußraten, wobei die "kritische" Zufuhrgeschwindigkeit, bei der gerade noch keine Neukeime entstehen, nicht überschritten werden sollte. Der pAg-Bereich kann während der Fällung in weiten Grenzen variieren, vorzugsweise wird das sogenannte pAg-gesteuerte Verfahren benutzt, bei dem ein bestimmter pAg-Wert konstant gehalten oder ein definiertes pAg-Profil während der Fällung durchfahren wird. Neben der bevorzugten Fällung bei Halogenidüberschuß ist aber auch die sogenannte inverse Fällung bei Silberionenüberschuß möglich. Außer durch Fällung können die Silberhalogenidkristalle auch durch physikalische Reifung (Ostwaldreifung), in Gegenwart von überschüssigem Halogenid und/oder Silberhalogenidkomplexierungsmittel wachsen. Das Wachstum der Emulsionskörner kann sogar überwiegend durch Ostwaldreifung erfolgen, wobei vorzugsweise eine feinkörnige, sogenannte Lippmann-Emulsion, mit einer schwerer löslichen Emulsion gemischt und auf letzterer umgelöst wird.

Während der Fällung und/oder der physikalischen Reifung der Silberhalogenidkörner können auch Salze oder Komplexe von Metallen, wie Cd, Zn, Pb, Ti, Bi, Ir, Rh, Fe vorhanden sein.

Ferner kann die Fällung auch in Gegenwart von Sensibilisierungsfarbstoffen erfolgen. Komplexierungsmittel und/oder Farbstoffe lassen sich zu jedem beliebigen Zeitpunkt unwirksam machen, z.B. durch Änderung des pH-Wertes oder durch eine oxidative Behandlung.

Als Bindemittel wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere synthetische, halbsynthetische oder auch natürlich vorkommende Polymere ersetzt werden. Synthetische Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyacrylamide, Polyacrylsäure und deren Derivate, insbesondere deren Mischpolymerisate. Natürlich vorkommende Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise andere Proteine wie Albumin oder Casein, Cellulose, Zucker, Stärke oder

Alginate. Halbsynthetische Gelatineersatzstoffe sind in der Regel modifizierte Naturprodukte. Cellulosederivate wie Hydroxyalkylcellulose, Carboxymethylcellulose und Phthalylcellulose sowie Gelatinederivate, die durch Umsetzung mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln oder durch Aufpfropfung von polymerisierbaren Monomeren erhalten worden sind, sind Beispiele hierfür.

- Die Bindemittel sollen über eine ausreichende Menge an funktionellen Gruppen verfügen, so daß durch Umsetzung mit geeigneten Härtungsmitteln genügend widerstandsfähigen Schichten erzeugt werden können. Solche funktionellen Gruppen sind insbesondere Aminogruppen, aber auch Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und aktive Methylengruppen.

- Die vorzugsweise verwendete Gelatine kann durch sauren oder alkalischen Aufschluß erhalten sein. Die Gelatine kann oxidiert sein. Die Herstellung solcher Gelatinen wird beispielsweise in The Science and Technology of Gelatine, herausgegeben von A.G. Ward und A. Courts, Academic Press 1977, Seite 295 ff beschrieben. Die jeweils eingesetzte Gelatine soll einen möglichst geringen Gehalt an fotografisch aktiven Verunreinigungen enthalten (Inertgelatine). Gelatinen mit hoher Viskosität und niedriger Quellung sind besonders vorteilhaft.

- Nach abgeschlossener Kristallbildung oder auch schon zu einem früheren Zeitpunkt werden die löslichen Salze aus der Emulsion entfernt, z.B. durch Nudeln und Waschen, durch Flocken und Waschen, durch Ultrafiltration oder durch Ionenaustauscher.

- Die fotografischen Emulsionen können Verbindungen zur Verhinderung der Schleierbildung oder zur Stabilisierung der fotografischen Funktion während der Produktion, der Lagerung oder der fotografischen Verarbeitung enthalten.

- Besonders geeignet sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- und Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z. B. von Birr, Z. Wiss. Phot. 47 (1952), S. 2 - 58 beschrieben worden. Weiter können als Antischleiermittel Salze von Metallen wie Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyklen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, (subst.) Benztriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyklen, z. B. Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercaptopyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, enthalten können. Weitere geeignete Verbindungen sind in Research Disclosure Nr. 17643 (1978), Abschnitt VI, veröffentlicht.

Die Stabilisatoren können den Silberhalogenidemulsionen vor, während oder nach deren Reifung zugesetzt werden. Selbstverständlich kann man die Verbindungen auch anderen fotografischen Schichten, die einer Halogensilberschicht zugeordnet sind, zusetzen.

Es können auch Mischungen aus zwei oder mehreren der genannten Verbindungen eingesetzt werden.

- Die fotografischen Emulsionsschichten oder andere hydrophile Kolloidschichten des erfindungsgemäß hergestellten lichtempfindlichen Materials können oberflächenaktive Mittel für verschiedene Zwecke enthalten, wie Überzugshilfen, zur Verhinderung der elektrischen Aufladung, zur Verbesserung der Gleiteigenschaften, zum Emulgieren der Dispersion, zur Verhinderung der Adhäsion und zur Verbesserung der fotografischen Charakteristika (z.B. Entwicklungsbeschleunigung, hoher Kontrast, Sensibilisierung usw.).

- Die fotografischen Emulsionen können unter Verwendung von Methinfarbstoffen oder anderen Farbstoffen spektral sensibilisiert werden. Besonders geeignete Farbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe und komplexe Merocyaninfarbstoffe.

Auf Sensibilisatoren kann verzichtet werden, wenn für einen bestimmten Spektralbereich die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreichend ist, beispielsweise die Blauempfindlichkeit von Silberbromid.

- Farbfotografische Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Emulsionsschicht. Diesen Emulsionsschichten werden nicht diffundierende monomere oder polymere Farbkuppler zugeordnet, die sich in der gleichen Schicht oder in einer dazu benachbarten Schicht befinden können. Gewöhnlich werden den rotempfindlichen Schichten Blaugrünkuppler, den grünempfindlichen Schichten Purpurkuppler und den blauempfindlichen Schichten Gelbkuppler zugeordnet.

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder  $\alpha$ -Naphtholtyp; geeignete Beispiele hierfür sind in der Literatur bekannt.

- Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Katomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des  $\alpha$ -Acylacetamids; geeignete Beispiele hierfür sind  $\alpha$ -Benzoylacetanilidkuppler und  $\alpha$ -Pivaloylacetanilidkuppler, die ebenfalls aus der Literatur bekannt sind.

Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder des Pyrazoloazols; geeignete Beispiele hierfür sind in der Literatur in

großer Zahl beschrieben.

Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich 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 solche zu rechnen, die farblos sind, als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird (Maskenkuppler), die Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbentwickleroxida-  
 5 tionsprodukten im wesentlichen farblose Produkte ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbentwickleroxida-  
 10 tionsprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei entweder direkt oder nachdem aus dem primär abgespaltenen Rest eine oder mehrere weitere Gruppen abgespalten worden sind (z.B. DE-A-27 03-145, DE-A-28 55 697, DE-A-31 05 026, DE-A-33 19 428), eine bestimmte erwünschte fotografische Wirksamkeit entfaltet, z.B. als Entwick-  
 lungsinhibitor oder -accelerator. Beispiele für solche 2-Äquivalentkuppler sind die bekannten DIR-Kuppler wie auch DAR- bzw. FAR-Kuppler.

Da bei den DIR-, DAR- bzw. FAR-Kupplern hauptsächlich die Wirksamkeit des bei der Kupplung freigesetzten Restes erwünscht ist und es weniger auf die farbbildenden Eigenschaften dieser Kuppler ankommt, sind auch solche DIR-, DAR- bzw. FAR-Kuppler geeignet, die bei der Kupplung im wesentlichen farblose Produkte ergeben (DE-A-1 547 640).

Der abgespaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, so daß bei der Reaktion mit Farbentwickleroxi-  
 20 dationsprodukten Kupplungsprodukte erhalten werden, die diffusionsfähig sind oder zumindest eine schwache bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen (US-A-4 420 556).

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise in DE-C-1 297 417, DE-A-24 07 569, DE-A-31 48 125, DE-A-32 17 200, DE-A-33 20 079, DE-A-33 24 932, DE-A-33 31 743, DE-A-33 40 376, EP-A-27 284, US-A-4 080 211 beschrieben. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von  
 25 ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden.

Die Einarbeitung der Kuppler oder anderer Verbindungen in Silberhalogenidemulsionsschichten kann in der Weise erfolgen, daß zunächst von der betreffenden Verbindung eine Lösung, eine Dispersion oder eine Emulsion hergestellt und dann der Gießlösung für die betreffende Schicht zugefügt wird. Die Auswahl des  
 30 geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmittel hängt von der jeweiligen Löslichkeit der Verbindung ab.

Methoden zum Einbringen von in Wasser im wesentlichen unlöslichen Verbindungen durch Mahlverfahren sind beispielsweise in DE-A-2 609 741 und DE-A-2 609 742 beschrieben.

Hydrophobe Verbindungen können auch unter Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln, sogenannten Ölbildnern, in die Gießlösung eingebracht werden. Entsprechende Methoden sind beispielsweise in  
 35 US-A-2 322 027, US-A-2 801 170, US-A-2 801 171 und EP-A-0 043 037 beschrieben.

Anstelle der hochsiedenden Lösungsmitteln können Oligomere oder Polymere, sogenannte polymere Ölbildner Verwendung finden.

Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Gießlösung eingebracht werden. Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A-2 541 230, DE-A-2 541 274, DE-A-2 835 856, EP-A-0 014 921, EP-  
 40 A-0 069 671, EP-A-0 130 115, US-A-4 291 113.

Die diffusionsfeste Einlagerung anionischer wasserlöslicher Verbindungen (z.B. von Farbstoffen) kann auch mit Hilfe von kationischen Polymeren, sogenannten Beizpolymeren erfolgen.

Geeignete Ölbildner sind z.B. Phthalsäurealkylester, Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoesäureester, Alkylamide, Fettsäureester und Trimesinsäureester.

Farbfotografisches Material umfaßt typischerweise mindestens eine rotempfindliche Emulsionsschicht, mindestens eine grünempfindliche Emulsionsschicht und mindestens eine blauempfindliche Emulsionsschicht auf Träger. Die Reihenfolge dieser Schichten kann je nach Wunsch variiert werden. Gewöhnlich werden blaugrüne, purpurfarbene und gelbe Farbstoffe bildende Kuppler in die rot-, grün- bzw. blauempfindlichen Emulsionsschichten eingearbeitet. Es können jedoch auch unterschiedliche Kombinationen ver-  
 45 wendet werden.

Jede der lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Dabei sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger häufig näher angeordnet als grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im allgemeinen  
 55 zwischen grünempfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten eine nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet.

Bei geeignet geringer Eigenempfindlichkeit der grün- bzw. rotempfindlichen Schichten kann man unter Verzicht auf die Gelbfilterschicht andere Schichtanordnungen wählen, bei denen auf dem Träger z.B. die

blauempfindlichen, dann die rotempfindlichen und schließlich die grünempfindlichen Schichten folgen.

Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxida-  
 5 tionen aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

Liegen mehrere Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung vor, so können sich diese hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, insbesondere was Art und Menge der Silberhalogenidkörnchen betrifft unterscheiden. Im allgemeinen wird die Teilschicht mit höherer Empfindlichkeit von Träger entfernter angeordnet sein als die Teilschicht mit geringerer Empfindlichkeit. Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung können  
 10 zueinander benachbart oder durch andere Schichten, z.B. durch Schichten anderer spektraler Sensibilisierung getrennt sein. So können z.B. alle hochempfindlichen und all niedrigempfindlichen Schichten jeweils zu einem Schichtpaket zusammengefaßt sein (DE-A 1 958 709, DE-A 2 530 645, DE-A 2 622 922).

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandshalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger und anderes enthalten.

UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen einerseits die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch UV-reiches Tageslicht schützen und andererseits als Filterfarbstoffe das UV-Licht im Tageslicht bei der Belichtung absorbieren und so die Farbwiedergabe eines Films verbessern. Üblicherweise werden für die beiden Aufgaben Verbindungen unterschiedlicher Struktur eingesetzt. Beispiele sind arylsubstituierte Benzotriazolverbindungen (US-A 3 533 794), 4-Thiazolidonverbindungen (US-A 3 314 794 und 3 352 681),  
 20 Benzophenonverbindungen (JP-A 2784/71), Zimtsäureesterverbindungen (US-A 3 705 805 und 3 707 375), Butadienverbindungen (US-A 4 045 229) oder Benzoxazolverbindungen (US-A 3 700 455).

Es können auch ultraviolett absorbierende Kuppler (wie Blaugrünkuppler des  $\alpha$ -Naphtholtyps) und ultraviolett absorbierende Polymere verwendet werden. Diese Ultraviolett absorbentien können durch Beizen in einer speziellen Schicht fixiert sein.

Für sichtbares Licht geeignete Filterfarbstoffe umfassen Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Styrolfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe und Azofarbstoffe. Von diesen Farbstoffen werden Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe und Merocyaninfarbstoffe besonders vorteilhaft verwendet.

Geeignete Weißtöner sind z.B. in Research Disclosure Dezember 1978, Seite 22 ff, Referat 17 643, Kapitel V beschrieben.

Bestimmte Bindemittelschichten, insbesondere die vom Träger am weitesten entfernte Schicht, aber auch gelegentlich Zwischenschichten, insbesondere, wenn sie während der Herstellung die vom Träger am weitesten entfernte Schicht darstellen, können fotografisch inerte Teilchen anorganischer oder organischer Natur enthalten, z.B. als Mattierungsmittel oder als Abstandshalter (DE-A 3 331 542, DE-A 3 424 893, Research Disclosure Dezember 1978, Seite 22 ff, Referat 17 643, Kapitel XVI).

Der mittlere Teilchendurchmesser der Abstandshalter liegt insbesondere im Bereich von 0,2 bis 10  $\mu$ m. Die Abstandshalter sind wasserunlöslich und können alkaliunlöslich oder alkalilöslich sein, wobei die alkalilöslichen im allgemeinen im alkalischen Entwicklungsbad aus dem fotografischen Material entfernt werden. Beispiele für geeignete Polymere sind Polymethylmethacrylat, Copolymere aus Acrylsäure und Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat.

Die Bindemittel des erfindungsgemäßen Materials, insbesondere wenn als Bindemittel Gelatine eingesetzt wird, werden mit geeigneten Härtern gehärtet, beispielsweise mit Härtern des Epoxidtyps, des Ethyleniumtyps, des Acryloyltyps oder des Vinylsulfontyps. Ebenso eignen sich Härter der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe.

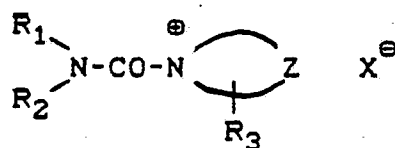
Vorzugsweise werden die Bindemittel des erfindungsgemäßen Materials mit Soforthärtern gehärtet.

Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beug, spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Naßschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wäßrigen Verarbeitung des Films verstanden (Photogr.  
 45 Sci. Eng. 8 (1964), 275; Photogr. Sci. Eng. (1972), 449).

Bei diesen mit Gelatine sehr schnell reagierenden Härtungsmitteln handelt es sich z.B. um Carbamoylpyridiniumsalze, die mit freien Carboxylgruppen der Gelatine zu reagieren vermögen, so daß letztere mit freien Aminogruppen der Gelatine unter Ausbildung von Peptidbindungen und Vernetzung der Gelatine reagieren.

Geeignete Beispiele für Soforthärter sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formeln

(a)

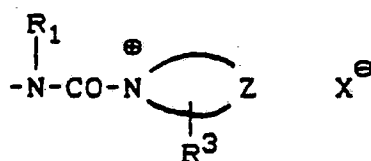


5

worin

R<sub>1</sub> Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

10 R<sub>2</sub> die gleiche Bedeutung wie R<sub>1</sub> hat oder Alkylen, Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel



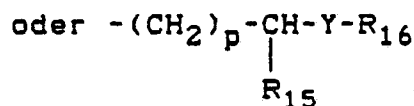
15

verknüpft ist, oder

20 R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

R<sub>3</sub> für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, -NR<sub>4</sub>-COR<sub>5</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CONR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>

25



30 oder ein Brückenglied oder eine direkte Bindung an eine Polymerkette steht, wobei

R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, und R<sub>19</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,R<sub>5</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>,R<sub>8</sub> -COR<sub>10</sub>R<sub>10</sub> NR<sub>11</sub>R<sub>12</sub>

35 R<sub>11</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R<sub>12</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,R<sub>13</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,R<sub>16</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, COR<sub>18</sub> oder CONHR<sub>19</sub>,

m eine Zahl 1 bis 3

40 n eine Zahl 0 bis 3

p eine Zahl 2 bis 3 und

Y O oder NR<sub>17</sub> bedeuten oder

R<sub>13</sub> und R<sub>14</sub> gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome darstellen,

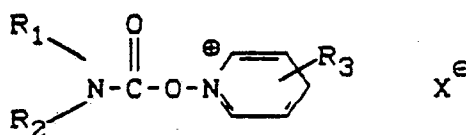
45 wobei der Ring z.B. durch C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

Z die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und

X<sup>⊖</sup> ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist;

50

(b)



55

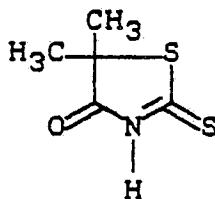
worin

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $X^\ominus$  die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen.

Die erfindungsgemäßen Materialien, seien es Colornegativ- oder Colorumkehrfilme, Colornegativ- oder Colorumkehrpapier oder Direktpositivmaterialien, werden nach den dafür empfohlenen Prozessen in üblicher

#### Herstellung von Goldrhodanin

1,28 g Dimethylrhodanin der Formel



werden in 400 ml Methanol gelöst. Die Lösung wird mit Wasser auf 800 ml verdünnt und auf 15 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung gibt man 2 ml einer 40 gew.-%igen wäßrigen Lösung von  $AuCl_3 \cdot HCl$  unter Rühren, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn einmal mit Methanol und zweimal mit 15 °C-kaltem Wasser und trocknet ihn bei Raumtemperatur im Exsiccator über Silicagel.

#### Emulsionsherstellung

Im Doppeleinlauf werden bei konstantem pAG von 7,7  $AgNO_3$  als 3-molar wäßrige Lösung einerseits und eine wäßrige Lösung des gewünschten Halogenids bzw. der gewünschten Halogenide andererseits unter Rühren in ein Reaktionsgefäß bei 50 °C eingetragen. Der Halogenid-Lösung wird  $Na_2IrCl_6$  zugesetzt. Die jeweils eingesetzten Halogenidzusammensetzungen sind den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen, wobei Bromid als KBr, Iodid als KI, Chlorid als KCl und Rhodanid als KSCN eingesetzt werden.



Beispiel	Emulsionszusammensetzung in Mol-%				Dotierung $\mu\text{Mol/Mol Ag}$	Reifzusätze in $\mu\text{Mol/Mol Ag}$						Sensitometrie			
	Nr.	AgCl	AgBr	AgI		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{HAuCl}_4$	KSCN	$\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$	Au-Rhodanin	$\log j \cdot t$	D	G1	G2	
	1	99	1	-	0,03	15	1,0	10	-	-	1,95	0,145	1,61	3,15	
	2	99,9	-	0,1	0,03	15	1,1	11	-	-	1,98	0,139	1,65	3,21	
	3	99,5	-	0,5	0,03	15	-	-	1	-	1,92	0,141	1,59	3,08	
	4	99	1	-	0,03	15	-	-	-	4	1,99	0,135	2,05	5,20	
	5	99,9	-	0,1	0,03	15	-	-	-	3	1,93	0,140	1,98	4,92	
	6	99	1	-	0,02	14	-	-	-	7	2,11	0,114	2,10	5,23	

G1 = Schwellengradation

G2 = Schultergradation

Beispiel 1

5 Ein Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier wurde mit folgenden Schichten versehen. Die Mengenangaben beziehen sich auf 1 m<sup>2</sup>.

1. Eine Substratschicht aus 200 mg Gelatine mit KNO<sub>3</sub>-und Chromaläunzusatz.

2. Eine Haftschrift aus 320 mg Gelatine.

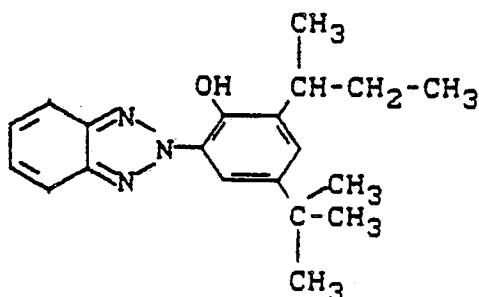
3. Eine blauempfindliche Silberbromidchloridemulsionsschicht (99 mol-% Chlorid) aus 450 mg  
10 AgNO<sub>3</sub> mit 1600 mg Gelatine, 1,0 mmol Gelbkuppler, 27,7 mg 2,5-Dioctylhydrochinon und 650 mg Trikresylphosphat.

Die Emulsion wurde durch Doppeleinlauf mit einer mittleren Korngröße von 0,8 µm hergestellt, in der üblichen Weise geflockt, gewaschen und mit Gelatine redispersiert. Das Gewichtsverhältnis Gelatine-Silber (als AgNO<sub>3</sub>) betrug 0,5. Die Emulsion wurde anschließend mit 15 µmol Thiosulfat und 1 µmol Goldthiosulfat  
15 pro mol Ag zur optimalen Empfindlichkeit gereift, für den blauen Spektralbereich sensibilisiert und stabilisiert.

4. Eine Zwischenschicht aus 1200 mg Gelatine, 80 mg 2,5-Dioctylhydrochinon und 100 mg Trikresylphosphat.

5. Eine grünempfindliche Silberbromidchloridemulsionsschicht (99 mol-% Chlorid) aus 530 mg  
20 AgNO<sub>3</sub> mit 750 mg Gelatine, 0,625 mmol Purpurkuppler, 118 mg α-(3-t-Butyl-4-hydroxyphenoxy)-myristinsäureethylester, 43 mg 2,5-Dioctylhydrochinon, 343 mg Dibutylphthalat und 43 mg Trikresylphosphat (mittlere Korngröße 0,4 µm, Reifung: 20 µmol Thiosulfat + 5 µmol Goldthiosulfat pro mol Ag).

6. Eine Zwischenschicht aus 1550 mg Gelatine, 285 mg eines UV-Absorbers der Formel

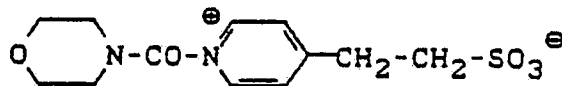


35 80 mg Dioctylhydrochinon und 650 mg Trikresylphosphat.

7. Eine rottempfindliche Silberbromidchloridemulsionsschicht (99 mol-% Chlorid) aus 400 mg AgNO<sub>3</sub>  
mit 1470 mg Gelatine, 0,780 mmol Blaugrünkuppler, 285 mg Dibutylphthalat und 122 mg Trikresylphosphat  
40 (mittlere Korngröße 0,3 µm, Reifung: 20 µmol Thiosulfat + 8 µmol Goldthiosulfat pro mol Ag).

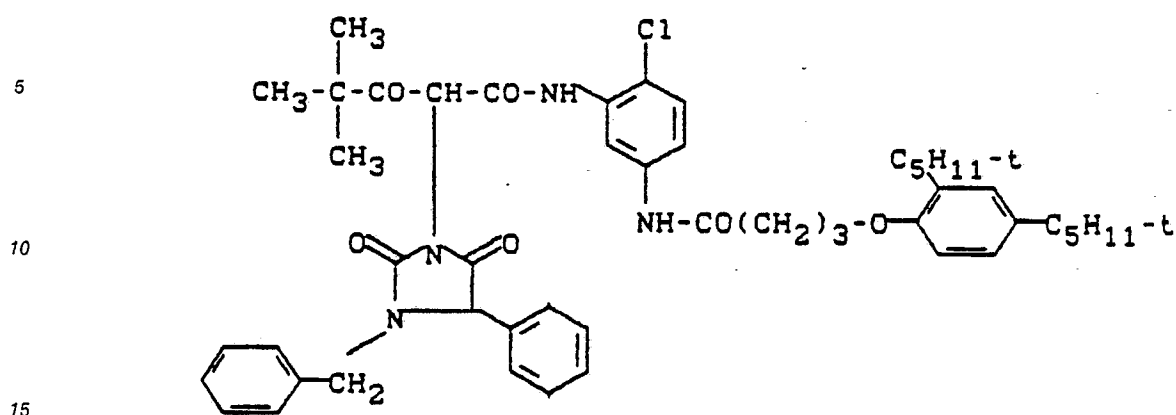
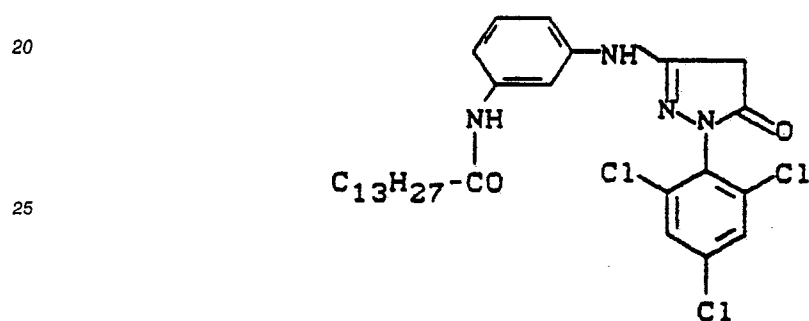
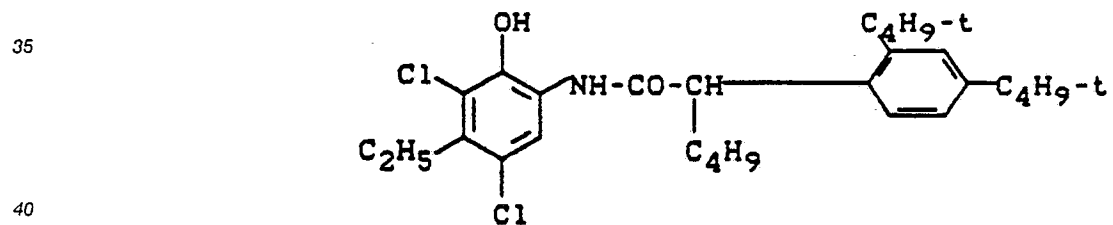
8. Eine Schutzschicht aus 1200 mg Gelatine, 134 mg eines UV-Absorbers gemäß 6. Schicht und 240 mg Trikresylphosphat.

9. Eine Härtungsschicht aus 400 mg Gelatine und 400 mg Härtungsmittel der Formel



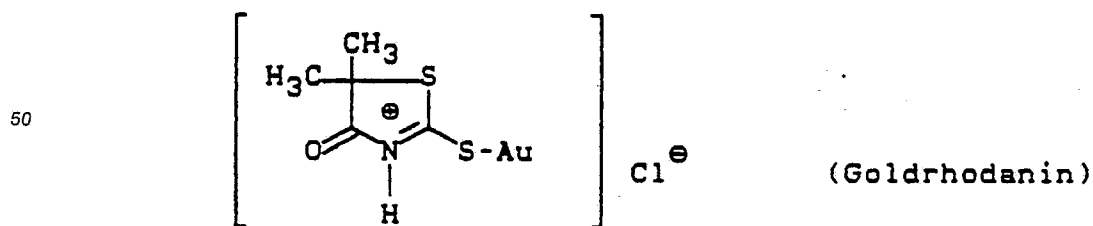
50 Als Farbkuppler wurden folgende Verbindungen verwendet:

55

**Gelbkuppler:****Purpurkuppler:****Blaugrünekuppler:**

Das so erhaltene Material wurde mit Probe 1 bezeichnet.

Ein weiteres Material wurde in analoger Weise hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, daß die Reifung  
 45 der blauempfindlichen Emulsion mit 15  $\mu$ mol Thiosulfat und 7  $\mu$ mol Goldverbindung der Formel



die Reifung der grünempfindlichen Emulsion mit 20  $\mu$ mol Thiosulfat und 15  $\mu$ mol Goldrhodanin und die  
 Reifung der rot empfindlichen Emulsion mit 20  $\mu$ mol Thiosulfat und 18  $\mu$ mol Goldrhodanin erfolgte (Probe  
 2).

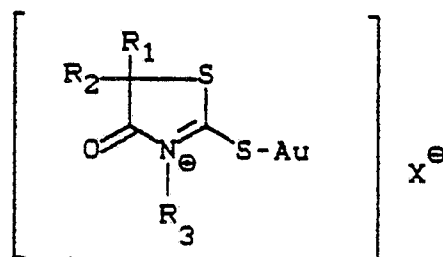
Die Verarbeitung erfolgte nach dem Ektacolor-RA-4-Prozeß mit den dafür empfohlenen Chemikalien (Hersteller Kodak).

Die folgende Tabelle gibt die sensitometrischen Daten wieder, aus denen bei etwas verbesserter Empfindlichkeit, nahezu unverändertem Schleier vor allem die steilere Gradation im Schwellen- und Schulterbereich ( $G_1$ ,  $G_2$ ) hervorgeht.

Probe Nr.	Emulsion	log It	D min	G 1	G 2
1	gelb	1,55	0,135	1,65	2,55
	purpur	1,55	0,116	1,67	2,68
	blaugrün	1,55	0,109	1,68	2,70
2	gelb	1,60	0,131	1,93	3,15
	purpur	1,61	0,115	1,91	3,29
	blaugrün	1,61	0,108	1,85	3,35

## Ansprüche

1. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit wenigstens einer blauempfindlichen Schicht, der ein Gelbkuppler zugeordnet ist, wenigstens einer grünempfindlichen Schicht, der ein Purpurkuppler zugeordnet ist und wenigstens einer rot empfindlichen Schicht, der ein Blaugrünkuppler zugeordnet ist, wobei wenigstens eine Schicht eine Silberhalogenidemulsion mit 95 bis 100 Mol-% Chlorid enthält, die mit einer Kombination aus wenigstens einem Schwefelreißkörper und wenigstens einer Verbindung der Formel



worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl und  $X^{\ominus}$  ein Anion bedeuten, optimal gereift ist.

2. Farbfotografisches Material nach Anspruch 1, bei dem die blauempfindliche Schicht oder blauempfindlichen Schichten mit einem Schwefelreißkörper und einer Goldverbindung gemäß Anspruch 1 optimal gereift ist.

3. Farbfotografisches Material nach Anspruch 1, wobei die Silberhalogenidemulsion mit 95 bis 100 Mol-% Chlorid iridiumdotiert ist.

4. Farbfotografisches Material nach Anspruch 1, bei dem alle Emulsionen aus 95 bis 100 Mol-% Chlorid bestehen.

5. Farbfotografisches Material nach Anspruch 1, bei dem die im wesentlichen aus Chlorid bestehende Silberhalogenidemulsion 0,01 bis 0,5 Mol-% Iodid oder 0,02 bis 5 Mol-% Bromid oder 0,02 bis 5 Mol-% Rhodanid enthält.

6. Farbfotografisches Material nach Anspruch 1, bei dem der Schwefelreißkörper in einer Menge von 0,5 bis 20  $\mu\text{g/g}$  Ag und die Goldverbindung in einer Menge von 0,5 bis 20  $\mu\text{g/g}$  Ag eingesetzt werden.

7. Farbfotografisches Material nach Anspruch 1, bei dem als Schwefelreißkörper Thiosulfat und als Goldverbindung eine Verbindung mit  $R_1$ ,  $R_2$  = Methyl,  $R_3$  = Wasserstoff und  $X^{\ominus}$  = Chlorid eingesetzt werden.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 7222

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	US-A-2 642 361 (R.E. DAMSCHRODER et al.) * Insgesamt * ---	1-7	G 03 C 1/06
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 89, Nr. 4, 24. Juli 1978, Nr. 35646e, Seite 766, Columbus, Ohio, US; A.C. FABRETTI et al.: "Silver(I) and gold(I) complexes of rhodanine", & TRANSITION METAL CHEMISTRY, 1977 2(6), 224-7 -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			G 03 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 30-01-1989	Prüfer BUSCHA A.J.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	