

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88118635.7**

51 Int. Cl.4: **G03C 7/26**

22 Anmeldetag: **09.11.88**

30 Priorität: **21.11.87 DE 3739555**

71 Anmelder: **AGFA-GEVAERT AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**31.05.89 Patentblatt 89/22**

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

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

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

54 **Farbfotografisches Negativ-Aufzeichnungsmaterial mit DIR-Verbindungen.**

57 Mit einem farbfotografischen Negativ-Aufzeichnungsmaterial, das mindestens eine rotempfindliche, mindestens eine grünempfindliche und mindestens eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht mit jeweils zugeordneten Farbkupplern zur Erzeugung zur Spektralempfindlichkeit komplementär-farbiger Bildfarbstoffe enthält, wobei zur Aufzeichnung von Licht aus mindestens einem der Spektralbereiche Rot, Grün, Blau mindestens zwei Teilschichten unterschiedlicher Empfindlichkeit vorhanden sind, deren empfindlichere eine DIR-Verbindung in einer vergleichsweise hohen Menge enthält, werden Farbbilder mit verbesserter Farbwiedergabe über einen größeren Belichtungsbereich erhalten.

**EP 0 317 826 A2**

### Farbfotografisches Negativ-Aufzeichnungsmaterial mit DIR-Verbindungen

Die Erfindung betrifft ein mehrschichtiges farbfotografisches Negativ-Aufzeichnungsmaterial, das in mindestens einer höchstempfindlichen Teilschicht von mehreren lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit eine DIR-Verbindung in einer vergleichsweise hohen Menge enthält und dadurch über einen größeren Belichtungsbereich eine verbesserte Farbwiedergabe erlaubt.

Zur Verbesserung der Farbwiedergabe enthalten moderne farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien auf Silberhalogenidbasis in der Regel sogenannte DIR-Kuppler (DIR = development inhibitor releasing). Durch die Inhibierungswirkung dieser DIR-Kuppler bei der Entwicklung der Silberhalogenidemulsionsschicht entsteht im Schichtaufbau nach Weißbelichtung eine flachere Gradation als nach Farbauszugsbelichtung (z.B. nur rotem, nur mit grünem oder nur mit blauem Licht). In der Literatur wird dieser Effekt als Inter-Image-Effekt (IIE) bezeichnet.

Gemessen wird der IIE (T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4. Auflage, Mc Millan Co. N.Y. (1977) S. 574 und 614) 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.

Weitere vorteilhafte Wirkungen von DIR-Kupplern bestehen in der verbesserten Farbkörnigkeit sowie in der verbesserten Schärfe durch hohe sogenannte Kanteneffekte (Literatur: C.R. Barr, J.R. Thistle, P.W. Vittum: "Development-Inhibitor-Releasing (DIR) Couplers in Color Photography", Phot. Sci. Eng. 13, 74, 214 (1969)).

Moderne farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien enthalten ferner in der Regel für jeden einzelnen der Spektralbereiche Blau, Grün, Rot nicht nur eine Silberhalogenidschicht, sondern mehrere Teilschichten, die sich in ihrer Empfindlichkeit unterscheiden (z.B. DE-C-1 121 470). Solche Teilschichten gleicher Spektralempfindlichkeit können im Schichtaufbau in Form von Doppel- oder Mehrfach-Schichtpaketen jeweils benachbart angeordnet sein; es sind aber auch Schichtaufbauten bekannt, wo einzelne Teilschichten (jeweils durch Trenn- oder Filterschichten voneinander getrennt) alternierend angeordnet sind (z.B. DE-A-1 958 709, DE-A-25 30 645; DE-A-26 22 922).

Sind mehrere solcher lichtempfindlicher Teilschichten unterschiedlicher Empfindlichkeit mit spektraler Empfindlichkeit für den gleichen Spektralbereich vorhanden, so werden die DIR-Kuppler in der Regel entweder ausschließlich zu den niedriger empfindlichen Teilschichten gegeben, oder aber zumindest wird ihre Dosierung auf die einzelnen Teilschichten so verteilt, daß sie in den höchstempfindlichen Teilschichten die schwächste Inhibierungswirkung entfalten.

Daher ist die Dichtedifferenz zwischen den Farbdichtekurven, die nach den Farbauszugsbelichtungen erhalten werden, und den entsprechenden Kurven nach Weißbelichtung bei den heute bekannten farbfotografischen Negativ-Aufzeichnungsmaterialien im Bereich geringer Farbdichten wesentlich kleiner als im Bereich höherer Farbdichten (vgl. hierzu die Kurven 1 und 2a in Fig. 1). Ein solcher Kurvenverlauf hat zur Konsequenz, daß die Farbwiedergabe der von einem derartigen Colornegativ-Aufzeichnungsmaterial hergestellten Positiv-Kopien bei Unter-, Normal- und Überbelichtung des Negativs unterschiedlich ist. Dies bedeutet insbesondere für professionelle Colornegativ-Filme einen Nachteil.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein farbfotografisches Negativ-Aufzeichnungsmaterial anzugeben, dessen Farbwiedergabe innerhalb eines möglichst großen Belichtungsspielraumes möglichst konstant bleibt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem farbfotografischen Negativ-Aufzeichnungsmaterial, enthaltend mindestens eine rottempfindliche, mindestens eine grünempfindliche und mindestens eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht mit jeweils zugeordneten Farbkupplern zur Erzeugung zur Spektralempfindlichkeit komplementär-farbiger Bildfarbstoffe, wobei zur Aufzeichnung von Licht aus mindestens einem der Spektralbereiche Rot, Grün, Blau mindestens zwei Teilschichten unterschiedlicher Empfindlichkeit vorhanden sind, deren empfindlichere eine DIR-Verbindung enthält, und wobei das Negativ-Aufzeichnungsmaterial dadurch gekennzeichnet ist, daß für mindestens eine Farbe des Farbtripels Cyan, Purpur, Gelb die nach Farbauszugsbelichtung und Entwicklung erhaltene Farbdichte bei derjenigen Belichtung ( $\log I_{xt}$ ), bei der nach additiver Weißbelichtung eine Farbdichte der gleichen Farbe von 0,4 über Schleier erhalten wird, um mindestens 0,2, vorzugsweise um mindestens 0,25, größer ist.

Die bei Farbauszugsbelichtung erhaltene Farbdichtekurve des erfindungsgemäßen Negativ-Aufzeichnungsmaterials weist im Bereich einer geringen Belichtung eine höhere Gradation auf als im Bereich einer stärkeren Belichtung. Die Bereiche geringerer bzw. stärkerer Belichtung sind dabei durch Belichtungswerte ( $\log I_{\bullet t}$ ) definiert, die bestimmten Farbdichtewerten auf der bei additiver Weißbelichtung erhaltenen

Farbdichtekurve entsprechen. So ist beispielsweise die mit einem erfindungsgemäßen Negativ-Aufzeichnungsmaterial nach Farbauszugsbelichtung und Farbentwicklung erhaltene Farbgradation in demjenigen Belichtungsbereich, bei dem nach additiver Weißbelichtung eine Farbdichte gleicher Farbe von 0,1 bis 0,5, vorzugsweise von 0,2 bis 0,4, über Schleier erzielt wird, größer als die Farbgradation, die bei Farbauszugsbelichtung in dem Belichtungsbereich erhalten wird, bei dem nach additiver Weißbelichtung eine Farbdichte gleicher Farbe von 0,7 bis 1,3 über Schleier erzielt wird.

Hierin unterscheidet sich das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial grundsätzlich von herkömmlichen Aufzeichnungsmaterialien, bei denen nämlich die Farbgradation der bei Farbauszugsbelichtung erhaltenen Farbdichtekurve in dem wie oben definierten Bereich geringerer Belichtung kleiner ist als in dem wie oben definierten Bereich stärkerer Belichtung.

Die Erfindung wird anhand der beigefügten Zeichnungen verdeutlicht. Es zeigen:

Fig. 1 schematisch eine Gegenüberstellung des Verlaufes der bei Farbauszugsbelichtung erhaltenen Farbdichtekurve eines herkömmlichen Aufzeichnungsmaterials (Kurve 2a) und eines erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials (Kurve 2b), wobei die Kurve 1 die entsprechende (für beide Aufzeichnungsmaterialien identische) bei additiver Weißbelichtung erhaltene Farbdichtekurve gleicher Farbe darstellt;

Fig. 2 für ein herkömmliches Aufzeichnungsmaterial (Beispiel 1, Probe 1A) die bei Farbauszugsbelichtung erhaltenen Farbdichtekurven  $bg^*$ ,  $pp^*$ ,  $gb^*$  (ausgezogene Kurven) und die entsprechenden bei additiver Weißbelichtung erhaltenen Farbdichtekurven gleicher Farbe (gestrichelte Kurven);

Fig. 3 und 4 für zwei verschiedene erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterialien (Beispiel 1, Proben 1B und 1C) die bei Farbauszugsbelichtung erhaltenen Farbdichtekurven  $bg^*$ ,  $pp^*$ ,  $gb^*$  (ausgezogene Kurven) und die entsprechenden bei additiver Weißbelichtung erhaltenen Farbdichtekurven gleicher Farbe (gestrichelte Kurven).

Das erfindungsgemäße Negativ-Aufzeichnungsmaterial weist somit die Eigenschaft auf, daß die Farbdichtekurve der Farbauszugsbelichtung (in Fig. 1 als Kurve 2b dargestellt) im Gegensatz zum konventionellen Fall (in Fig. 1 als Kurve 2a dargestellt) bei geringen Farbdichten des Negativs möglichst steil ansteigt und dann in einem möglichst großen Belichtungsbereich zu der entsprechenden Farbdichtekurve bei Weißbelichtung annähernd parallel verläuft, so daß sich in einem möglichst großen Belichtungsbereich zwischen den beiden Farbdichtekurven (Farbauszugsbelichtung einerseits und Weißbelichtung andererseits) eine möglichst konstante Dichtedifferenz ergibt.

Der aus Fig. 1 ersichtliche Unterschied zwischen den Farbdichtekurven bei additiver Weißbelichtung einerseits (Kurve 1) und bei Farbauszugsbelichtung andererseits (Kurven 2a und 2b) erklärt sich durch den Interimageeffekt, der belichtungsabhängig zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit auftritt. Mit anderen Worten, das erfindungsgemäße Negativ-Aufzeichnungsmaterial ist durch einen speziellen belichtungsabhängigen Verlauf des Interimageeffektes charakterisiert, der in Fig. 1 schematisch durch die Gegenüberstellung der Kurven 2b (erfindungsgemäß) und 2a (herkömmliche Aufzeichnungsmaterialien) verdeutlicht wird. Bei herkömmlichen Aufzeichnungsmaterialien ist der Interimageeffekt (= Differenz der Farbdichten bei Farbauszugsbelichtung bzw. additiver Weißbelichtung) über einen weiten Belichtungsbereich im ersten Annähern zur Belichtung ( $\log t \cdot t$ ) bzw. Farbdichte proportional, während er bei dem erfindungsgemäßen Negativ-Aufzeichnungsmaterial über einen weiten Belichtungsbereich, insbesondere im Überbelichtungsbereich, weitgehend konstant und somit weitgehend unabhängig von der tatsächlichen Belichtung ist.

Ein solcher (erfindungsgemäßer) IIE-Verlauf in Abhängigkeit von der Farbdichte verbessert außerdem (besonders im Überbelichtungsbereich des Negativ-Aufzeichnungsmaterials) die Durchzeichnung der Details hoher Farbsättigung; es ist deshalb besonders vorteilhaft, die hier beschriebenen Maßnahmen mit den in DE-A-36 21 764 beschriebenen Maßnahmen zur Verbesserung der Detailzeichnung in Details hoher Farbsättigung zu kombinieren.

Ein erfindungsgemäßer Verlauf des IIE in Abhängigkeit von der Belichtung läßt sich beispielsweise durch folgende Maßnahmen realisieren (ohne daß die Erfindung auf diese Maßnahmen beschränkt bleiben soll):

a) Zusatz von DIR-Verbindungen, und zwar besonders von solchen, deren Inhibitoren eine hohe diffusibility  $D_f$  ( $>0,4$ ) aufweisen, zu einer oder mehreren der höchstempfindlichen Teilschichten, und zwar entweder ausschließlich oder aber zumindest in einer Dosierung, die im Farbdichtebereich der höchstempfindlichen Teilschichten zu einer stärkeren Inhibierung führt als im Bereich der übrigen Teilschichten, wobei dann zweckmäßigerweise die durch die Entwicklungsinhibierung in den höchstempfindlichen Schichten resultierende Gradationserniedrigung bei Weißbelichtung durch höheren Silberhalogenid- und/oder Kuppler-Auftrag wieder ausgeglichen werden kann.

b) Besonders vorteilhaft wird der erfindungsgemäße Verlauf des IIE erzielt, wenn die gemäß a) mit dem entsprechenden Zusatz einer DIR-Verbindung versehenen, höchstempfindlichen Teilschichten (jeweils durch Trenn- und/oder Filterschichten getrennt) alternierend angeordnet und zu einem höchstempfindlichen Schichtenpaket zusammengefaßt sind und die weniger empfindlichen Teilschichten ihrerseits als Einzel-, Doppel- oder Mehrfachschichtpaket darunter angebracht sind und gegebenenfalls eine weniger empfindliche Schichteneinheit bilden.

c) Für das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial ist es weiterhin von Vorteil, wenn in den niedriger empfindlichen Teilschichten DIR-Kuppler eingesetzt werden, deren Inhibitoren (im Gegensatz zu denen in den höchstempfindlichen Teilschichten) im wesentlichen eine niedrige Diffusibility ( $\leq 0,4$ ) aufweisen. Sofern es die gewünschte Farbkörnigkeit nicht verbietet, ist es in gewissen Fällen auch möglich, auf den Zusatz von DIR-Verbindungen in einigen oder allen weniger empfindlichen Teilschichten ganz zu verzichten. Dies ist z.B. möglich, wenn man in diesen Schichten T-grains bestimmter Größe verwendet (wie beispielsweise in EP-A-0 219 849 und EP-A-0 219 850 beschrieben).

d) In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden in den höchstempfindlichen Teilschichten zusätzlich sogenannte "smearing"-Kuppler verwendet, d.h. an sich diffusionsfeste Farbkuppler, die bei der Verarbeitung durch begrenzte Diffusion des gebildeten Farbstoffes ein verwaschenes Farbkorn liefern (vgl. hierzu GB-A-2 083 640; EP-A-0 096 873; DE-A-33 24 533; EP-A-0 109 831). Damit kann die sonst z.B. durch eine Erhöhung des Kuppler/Silberhalogenid-Verhältnisses dieser hochempfindlichen Teilschichten bewirkte Vergrößerung der Farbkörnigkeit wieder beseitigt werden.

e) Auch ein Einsatz von DAR- oder FAR-Kupplern in den höchstempfindlichen Teilschichten zur Erhöhung der Empfindlichkeit ist vorteilhaft.

f) Kombination mit den in DE-A-36 21 764 beschriebenen Maßnahmen zur Verbesserung der Detailwiedergabe bei hohen Farbsättigungen.

g) Kombination mit der in DE-A-36 33 713 beschriebenen panchromatischen, schwarzkuppelnden Schicht zur Empfindlichkeitserhöhung.

Um ein Aufzeichnungsmaterial mit den erfindungsgemäßen Eigenschaften herzustellen, kann man, ausgehend von herkömmlichen Aufzeichnungsmaterialien, in eine oder mehrere der vorhandenen höchstempfindlichen Teilschichten eine DIR-Verbindung einlagern oder, sofern bereits in diesen Teilschichten eine DIR-Verbindung enthalten ist, deren Menge soweit erhöhen, daß die dadurch bewirkte Inhibierung in der jeweiligen höchstempfindlichen Teilschicht größer ist als die Inhibierung in den betreffenden weniger empfindlichen Teilschichten. Alternativ oder zusätzlich zu der Erhöhung der Menge an DIR-Verbindung in den höchstempfindlichen Teilschichten kann auch deren Menge in den weniger empfindlichen Teilschichten verringert werden. Es können auch in den höchstempfindlichen Teilschichten ebenso wie in den weniger empfindlichen Teilschichten zwei oder mehrere DIR-Verbindungen im Gemisch miteinander verwendet werden. In den höchstempfindlichen Teilschichten können außer der DIR-Verbindung, die einen Inhibitor mit einer diffusibility von größer als 0,4 freisetzt, in untergeordneten Mengen, z.B. bis zu 30 Mol-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an DIR-Verbindungen in der jeweiligen Schicht, DIR-Verbindungen enthalten sein, die einen Inhibitor mit einer geringeren diffusibility freisetzen. Umgekehrt kann auch in einer weniger empfindlichen Schicht eine DIR-Verbindung enthalten sein, die einen Inhibitor mit einer hohen diffusibility freisetzt; eine solche DIR-Verbindung soll aber in ihrer Wirkung zurücktreten hinter einer DIR-Verbindung, die einen Inhibitor mit einer geringen diffusibility freisetzt, und ist daher in der betreffenden Schicht höchstens in untergeordneten Mengen, z.B. bis zu 30 Mol-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an DIR-Verbindungen in dieser Schicht, enthalten. Maßgeblich für die zulässige Menge an DIR-Verbindungen mit Inhibitoren einer zu hohen bzw. zu geringen diffusibility ist, daß die in Anspruch 1 definierte Wirkung erhalten bleibt. Die Ermittlung einer ausreichenden Menge an DIR-Verbindungen erfolgt anhand von Reihenversuchen und bereitet dem Fachmann keine Schwierigkeit. Man kann sich dabei folgender Methode bedienen:

Der zu testende Schichtaufbau wird hinter einem grauen Stufenkeil wie folgt belichtet:

- a) eine Probe mit rotem Licht (durch Rotfilter)
- b) eine andere Probe mit grünem Licht (durch Grünfilter)
- c) eine weitere Probe mit blauem Licht (durch Blaufilter)
- d) eine weitere Probe additiv nacheinander mit rotem, grünem und blauem Licht,

wobei die Lichtintensitäten des roten, grünen und blauen Lichts so abzustimmen sind, daß die Additivbelichtung (= d) die gleichen Sensitometerkurven ergibt wie eine Weißbelichtung mit Standard-Tageslicht.

Diejenige Farbdichte, die bei einer bestimmten Farbauszugsbelichtung in der für den betreffenden Spektralbereich empfindlichen Schicht bei derjenigen Belichtung ( $\log I \cdot t$ ), bei der die entsprechende Farbdichte D (gleicher Farbe) bei Additiv-Belichtung 0,4 (über Schleier) beträgt, um mindestens 0,2 (vorzugsweise um Mindestens 0,25) größer ist (als 0,4), zeigt an, daß die betreffende Menge an DIR-

Verbindung in der höchstempfindlichen Schicht ausreicht, um die Ziele der Erfindung zu erreichen.

Mit anderen Worten; Bei der Belichtung (log I<sub>0</sub>t), bei der bei Additiv-Belichtung eine Dichte 0,4 über Schleier erhalten wird, muß bei Farbauszugsbelichtung eine Dichte von mindestens 0,6, vorzugsweise 0,65 (über Schleier), erhalten werden.

5 Bei den DIR-Verbindungen handelt es sich im wesentlichen um kuppelnde Verbindungen, d.h. Verbindungen, die mit den Oxidationsprodukten des verwendeten Farbwentwicklers eine Kupplungsreaktion einzugehen vermögen. Als Folge dieser Kupplungsreaktion wird dann ein in den DIR-Verbindungen vorhandener Inhibitorrest in Freiheit gesetzt. Die Bezeichnung DIR-Verbindung wurde gewählt um zu verdeutlichen, daß die Erfindung sich nicht auf die Anwendung von farbig kuppelnden DIR-Kupplern beschränkt, sondern auch  
10 solche Verbindungen einschließt, die bei Reaktion mit den Farbwentwickleroxidationsprodukten Inhibitor freisetzen ohne dabei gleichzeitig wesentlich zum Aufbau eines Farbbildes beizutragen. Gleichwohl ist aber die Verwendung von DIR-Kupplern bevorzugt.

Es kann sich dabei um Farbkuppler handeln, die bei Farbwentwicklung einen blaugrünen, purpurfarbenen oder gelben Farbstoff ergeben. Blaugrün-DIR-Kuppler weisen im allgemeinen phenolische oder naphtholische Struktur auf. Purpur-DIR-Kuppler leiten sich im allgemeinen ab von 5-Pyrazolon. Gelb-DIR-Kuppler leiten sich beispielsweise ab von  $\alpha$ -Acylacetaniliden wie Pivaloylacetaniliden, Benzoylacetaniliden oder Malondianiliden.

Kuppler, die im wesentliche farblose Produkte liefern und gleichzeitig einen Entwicklungsinhibitor freisetzen, sind beispielsweise beschrieben in US-A-3 632 345, US-A-3 928 041, US-A-3 958 993, US-A-3  
20 961 959, US-A-4 052 213, US-A-4 088 491.

Der Inhibitor kann über eine Gruppe TIME an die Kupplungsstelle des Kupplers gebunden sein, d.h. über eine Gruppe, die nach Abspaltung aus der Kupplungsstelle des Kupplers bei dessen Kupplung mit dem Oxidationsprodukt des Silberhalogenidentwicklungsmittels befähigt ist, in einer Folgereaktion den Inhibitor freizusetzen. Die Gruppe TIME wird auch als Zeitsteuerglied bezeichnet, weil bei Anwesenheit  
25 einer solchen Gruppe der daran gebundene Inhibitor in vielen Fällen verzögert freigesetzt wird und wirksam werden kann. Bekannte Zeitsteuerglieder sind beispielsweise eine Gruppe

$\begin{array}{c} R \\ | \\ -O-C-H, \end{array}$  wobei das O-Atom an die Kupplungsstelle des Kupplers und das C-Atom an ein N-Atom eines Inhibitors gebunden ist (z.B. DE-A-27 03 145), eine Gruppe, die nach Abspaltung vom Kuppler einer  
30 intramolekularen nukleophilen Verdrängungsreaktion unterliegt und hierbei den Inhibitor freisetzt (z.B. DE-A-28 55 697), eine Gruppe, in der nach Abspaltung vom Kuppler eine Elektronenübertragung entlang eines konjugierten Systems stattfinden kann, wodurch der Inhibitor freigesetzt wird (z.B. DE-A-31 05 026), oder eine Gruppe

$\begin{array}{c} NR \\ || \\ -X-C- \end{array}$ , worin X (z.B. -O-) an die Kupplungsstelle des Kupplers und das C-Atom an ein Heteroatom des Inhibitors gebunden ist und worin R beispielsweise für Aryl steht (z.B. EP-A-0 172 063).

Die Gruppe TIME kann einfach, gegebenenfalls auch zweifach in gleicher oder verschiedener Strukturierung ,vorhanden sein oder auch völlig fehlen.

Bei den aus den DIR-Verbindungen bei der Entwicklung freigesetzten Inhibitoren kann es sich um  
40 heterocyclische Mercaptoverbindungen, oder auch stickstoffhaltige heterocyclische Verbindungen ohne Mercaptogruppen, beispielsweise Triazol- oder Benzotriazol-derivate handeln. Derartige Inhibitoren als Bestandteil von DIR-Verbindungen sind in großer Zahl bekannt und beispielsweise in US-A-3 227 554, US-A-3 617 291, DE-A-24 14 006, DE-A-26 55 781, DE-A-28 42 063, DE-A-32 09 486, DE-A-34 27 235, DE-A-37 11 418 beschrieben. Zweckmäßigerweise weisen die aus den DIR-Verbindungen, insbesondere in einer hochempfindlichen Teilschicht, freigesetzten Inhibitoren eine hohe diffusibility  $D_f$  (= degree of diffusion) auf, und zwar ist es vorteilhaft, wenn die diffusibility einen Wert von größer als 0,4 hat. Bezüglich der Definition der diffusibility  $D_f$  und einer Methode zu ihrer Bestimmung ist zu verweisen auf EP-A-0 115 302.

Die diffusibility  $D_f$  wird für die Zwecke der vorliegenden Erfindung nach folgender Methode bestimmt und definiert:

50 Mehrschichtige Testmaterialien A und B werden wie folgt hergestellt:

#### Testmaterial A

55 Auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulose-triacetat werden folgende Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen.

Die Mengenangaben beziehen sich auf 1 m<sup>2</sup>. Für den Silberhalogenidauftrag wird die entsprechende äquivalente Menge AgNO<sub>3</sub> angegeben. Die Silberhalogenidemulsionen sind mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-

1,3,3a,7-tetraazainden pro 100 g AgNO<sub>3</sub> stabilisiert.

Silberhalogenidemulsion: Silberbromidiodidemulsion mit 7 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 μm, würfelförmige Kristalle mit abgerundeten Ecken.

5

Schicht 1

rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion der angegebenen Art aus 4,57 g AgNO<sub>3</sub>,  
0,754 g Blaugrünkuppler K, gelöst in 0,6 g Dibutylphthalat und dispergiert,

10 0,603 g Gelatine

Schicht 2

15 unsensibilisierte Silberhalogenidemulsion aus 2,63 g AgNO<sub>3</sub>,  
0,38 g Weißkuppler L  
1,17 g Gelatine

20 Schicht 3

Schutzschicht mit 1,33 g Gelatine

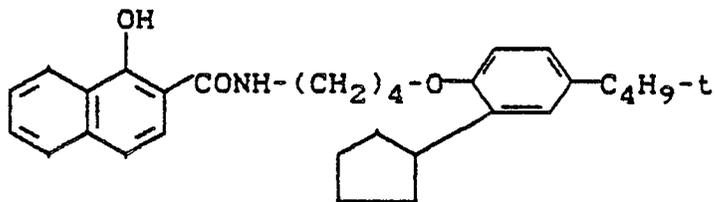
25 Schicht 4

Härtungsschicht mit 0,82 g Gelatine  
0,54 g Carbamoylpyrimiumsalz (CAS Reg. No. 65411-60-1).

30

**Blaugrünkuppler K**

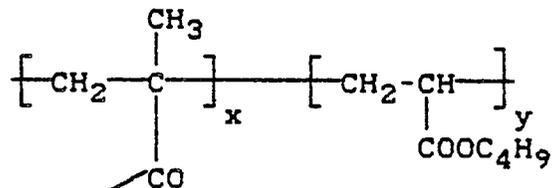
35



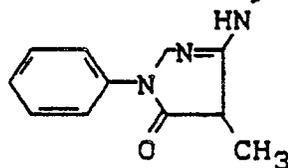
40

**Weißkuppler L**

45



50



x ~ 60  
y ~ 40

55

Testmaterial B

In gleicher Weise wurde auch ein Testmaterial B hergestellt, jedoch mit der Abänderung gegenüber Testmaterial A, daß Schicht 2 sich zusammensetzt aus

0,346 g Weißkuppler und

0,900 g Gelatine.

5 Die Testmaterialien A und B werden belichtet in einer Dunkelkammer bei Raumbeleuchtung mit einer 100 Watt-Glühlampe im Abstand von 1,5 m und einer Belichtungsdauer von 15 min..

Die Entwicklung wird durchgeführt wie beschrieben in "The Journal of Photography", 1974, Seiten 597 und 598, mit der Änderung, daß der Entwickler auf 20 Vol-% verdünnt wurde.

70 Modifizierte Entwickler, die den zu testenden Entwicklungsinhibitor enthalten, werden so hergestellt, daß eine 0,02 molare-Lösung des Inhibitors in einem Gemisch Methanol/Wasser (8:2), die falls zur Lösung erforderlich NaOH bis zu einem pH-Wert von 9 enthält, dem Entwickler zugegeben wird und durch Zugabe von Wasser ein auf 20 Vol-% verdünnter Entwickler resultiert.

Die Testmaterialien A und B werden jeweils in dem den Inhibitor nicht enthaltenden Entwickler entwickelt und in den weiteren Schritten verarbeitet.

15 Die resultierenden Blaugründichten werden mit einem Densitometer ausgemessen.

Die diffusibility  $D_f$  wird bestimmt nach folgender Gleichung:

$$D_f = \frac{(D_{A0} - D_A / D_{A0})}{(D_{B0} - D_B / D_{B0})}$$

worin bedeuten:

25  $D_{A0}$ ,  $D_{B0}$  Farbdichte der Testmaterialien A bzw. B nach Entwicklung in dem angegebenen Entwickler ohne Inhibitorzusatz

$D_A$ ,  $D_B$  Farbdichte der Testmaterialien A bzw. B nach Entwicklung in dem angegebenen Entwickler, der den Inhibitor in einer solchen Konzentration enthält, daß folgende Gleichung gilt:

$$30 \quad \frac{D_{B0} - D_B}{D_{B0}} = 0,5$$

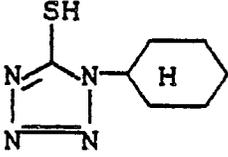
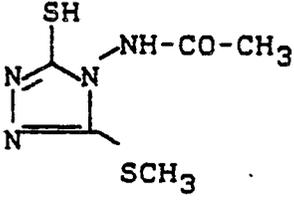
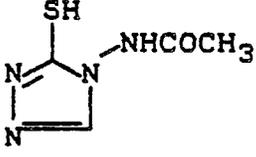
35 Im folgenden ist beispielhaft eine Vielzahl von Inhibitoren und deren diffusibility  $D_f$  angegeben.

40

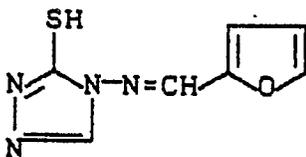
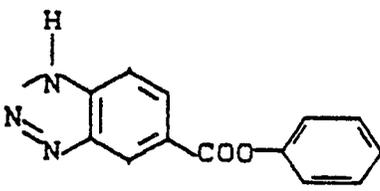
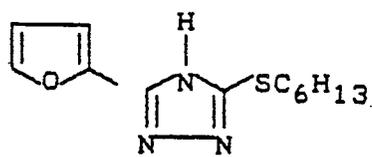
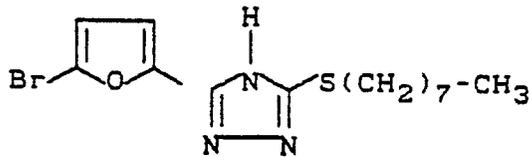
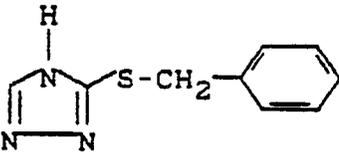
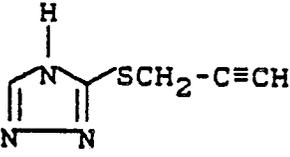
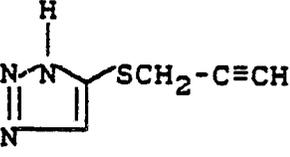
45

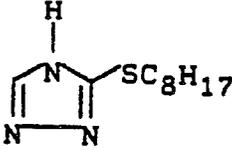
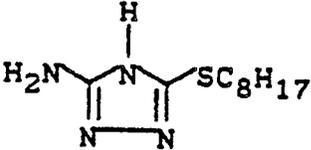
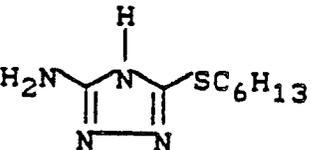
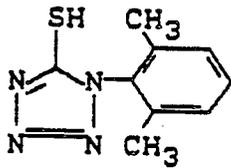
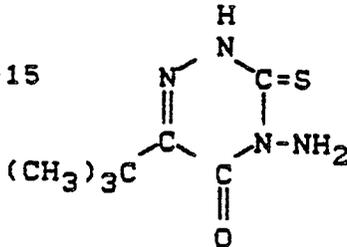
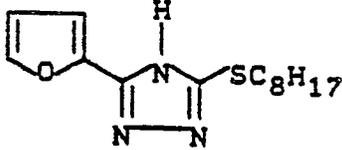
50

55

		$D_f$
5	I-1	
		0,4
10	I-2	
		0,7
15		
20	I-3	
		0,85
25		
30		
35		
40		
45		
50		
55		

D<sub>f</sub>

5	I-4		0,61
10	I-5		0,70
15	I-6		0,63
20	I-7		0,78
25	I-8		0,56
30	I-9		0,94
35	I-10		0,76
40			
45			
50			
55			

		$D_f$
5	I-11	0,47
		
10	I-12	0,59
		
15	I-13	0,76
		
20	I-14	0,78
		
25	I-15	0,57
		
30	I-16	0,78
		
35		
40		
45		
50		
55		

D<sub>f</sub>

5	I-17		0,64
10	I-18		0,60
15	I-19		0,67
20	I-20		0,47

30

Da es erwünscht ist, daß die freigesetzten Inhibitoren möglichst frühzeitig in das Entwicklungsgeschehen eingreifen, ist es von großem Vorteil, wenn die DIR-Verbindungen sehr reaktiv sind, d.h. eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Reaktion mit Entwickleroxidationsprodukten aufweisen.

35

Eine Methode zur Bestimmung der Kupplungsreaktivität ist beschrieben in DE-A-27 04 797. Erfindungsgemäß bevorzugte DIR-Verbindungen weisen eine Reaktivität  $k$  von größer als  $5000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  auf. Beispiele geeigneter DIR-Verbindungen sind nachfolgend aufgeführt.

40

45

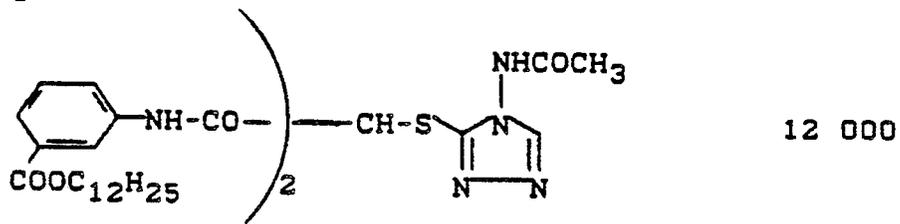
50

55

D-1

5

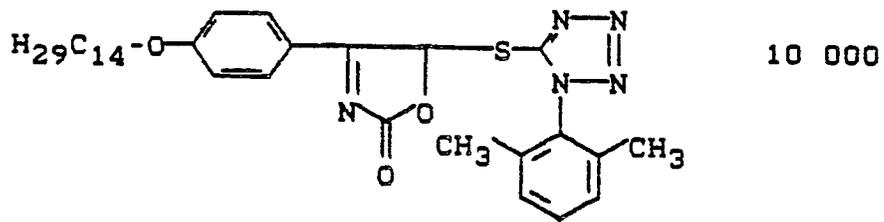
10



D-2

15

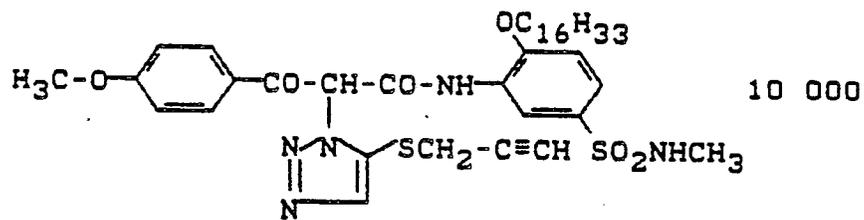
20



D-3

25

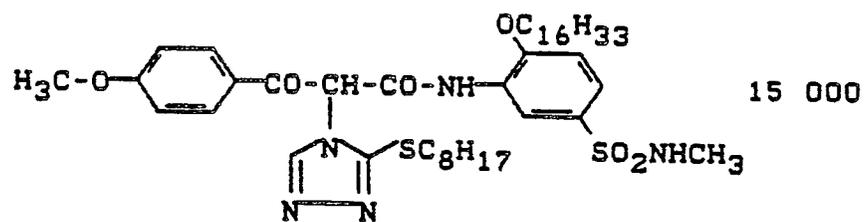
30



D-4

35

40



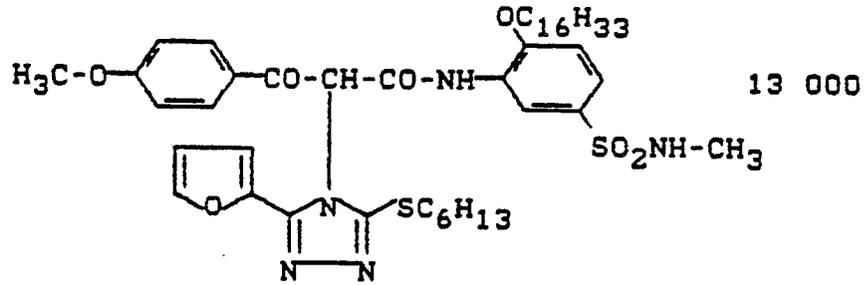
45

50

55

D-5

5

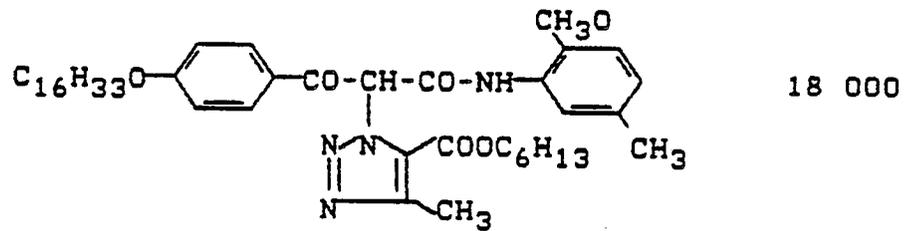


10

15

D-6

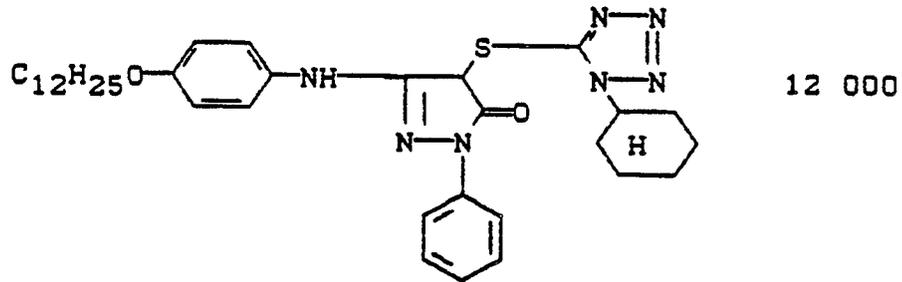
20



25

D-7

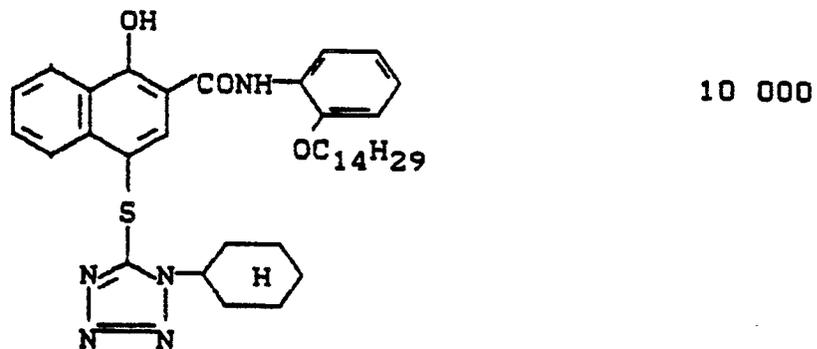
30



35

D-8

40



45

50

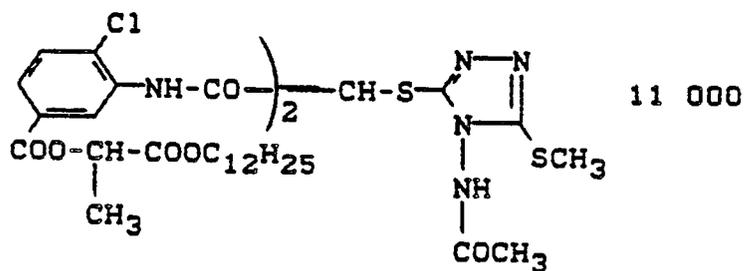
55

k[l·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>]

D-9

5

10

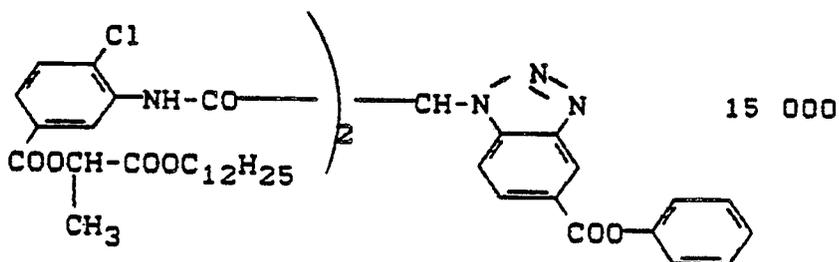


D-10

15

20

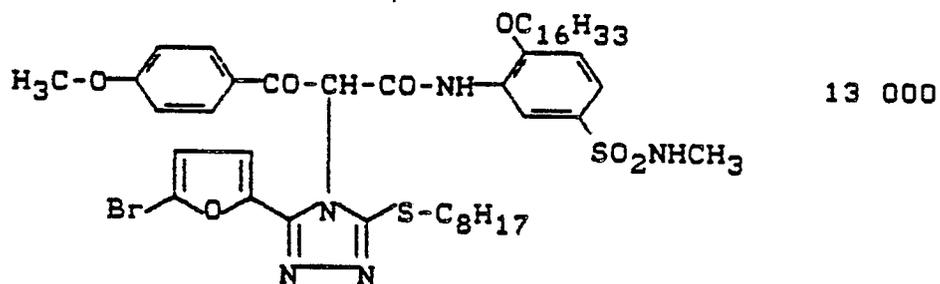
25



D-11

30

35



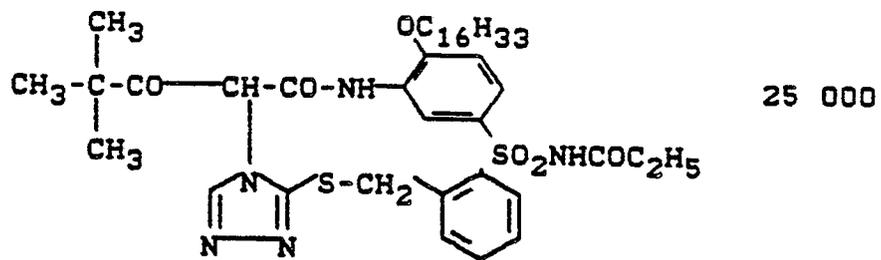
D-12

40

45

50

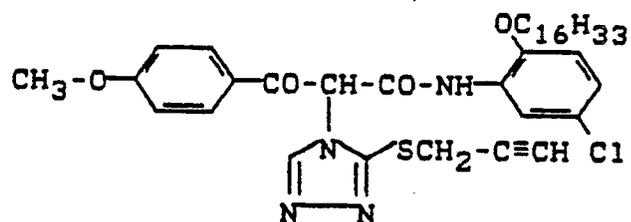
55



$k[1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ 

D-13

5

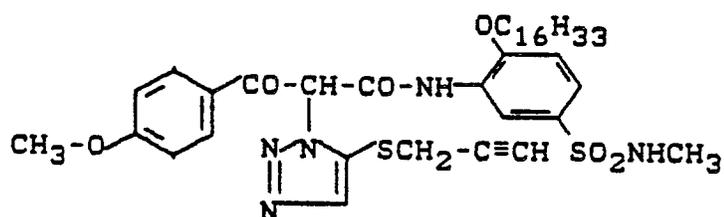


10 000

10

D-14

15

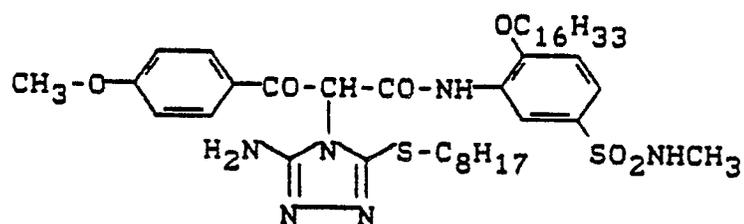


10 000

20

D-15

25

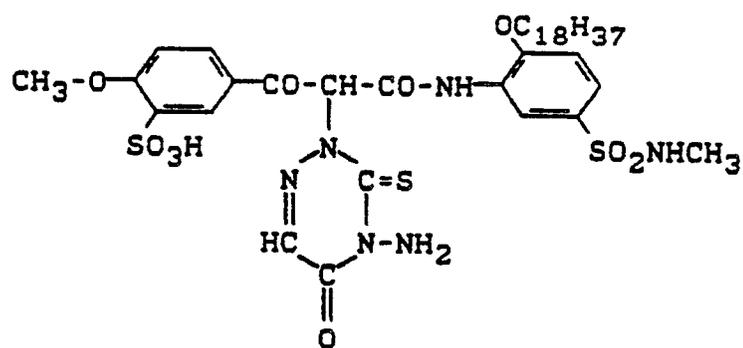


14 000

30

D-16

35



11 000

40

45

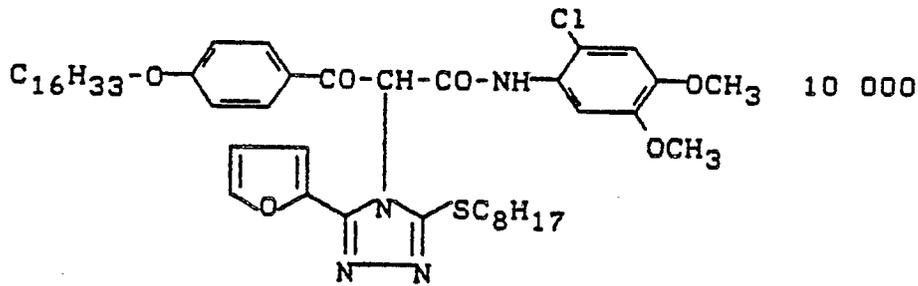
50

55

k[l·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>]

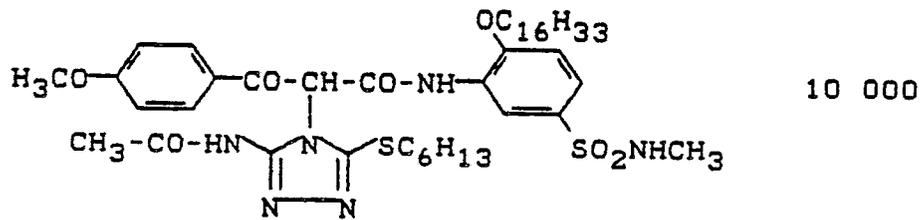
D-17

5



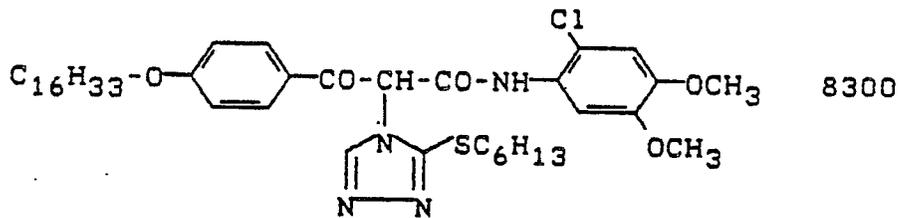
D-18

15



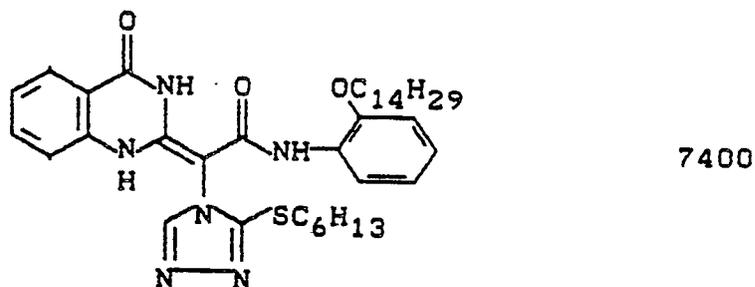
D-19

25



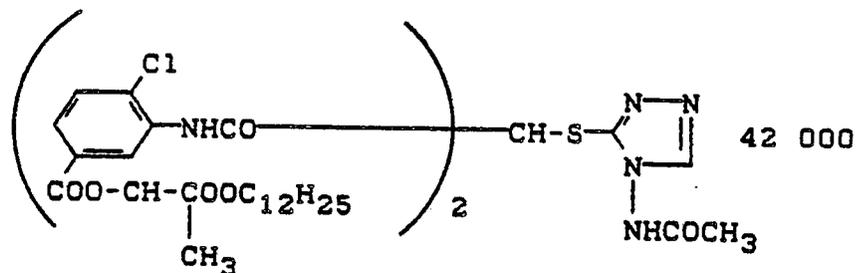
D-20

35



D-21

45



Der Zusatz von DIR-Verbindungen zu einer der höchstempfindlichen Teilschichten des erfindungsgemäßen Negativ-Aufzeichnungsmaterials oder die Erhöhung der Menge an DIR-Verbindungen in diesen Schichten hat in der Regel zur Folge, daß bei Weißbelichtung die Gradation in diesen Schichten erniedrigt wird. Dieser an sich unerwünschte Effekt kann dadurch kompensiert werden, daß auch die Menge an Silberhalogenid und/oder an Farbkuppler in diesen Schichten erhöht wird.

Besonders vorteilhaft und im Sinne eines hohen wechselseitigen Interimageeffektes günstig ist es, wenn die jeweils höchstempfindlichen Teilschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit, gegebenenfalls nur durch Trenn- bzw. Filterschichten voneinander getrennt, zu einem Schichtenpaket zusammengefaßt werden, das in der Regel oberhalb der jeweils weniger empfindlichen Teilschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordnet ist. Letztere können ihrerseits ebenfalls zu einem Schichtenpaket von Einzel-, Doppel- oder Mehrfachschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit zusammengefaßt sein. Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Negativ-Aufzeichnungsmaterials können also zwischen Teilschichten gleicher Spektralempfindlichkeit nicht nur lichtunempfindliche Schichten, sondern auch Teilschichten einer anderen Spektralempfindlichkeit angeordnet sein (vgl. US-A-3 663 228, DE-A-25 30 645). Die bei dieser Ausführungsform im Schichtverband vergleichsweise eng beieinander angeordneten höchstempfindlichen Teilschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit können auf diese Weise in besonders enge Wechselwirkung treten und der hierdurch bewirkte Interimageeffekt wirkt sich hauptsächlich auf den Teil der Farbdichtekurve aus, der einer geringeren Belichtung  $\log I \cdot t$  entspricht, was im Sinne der Erfindung erwünscht ist.

Für das erfindungsgemäße Material ist es vorteilhaft, in den höchstempfindlichen Teilschichten ein Kuppler/Silberhalogenid-Verhältnis zu verwenden, das größer ist als üblich (d.h. größer als etwa 0,1 g Kuppler: 1 g  $\text{AgNO}_3$ ) und die Farbkörnigkeit in diesen Teilschichten durch Einsatz der bereits erwähnten sogenannten "smearing-Kuppler" niedrig zu halten, die bei der Farbkupplung Farbstoffe mit einer schwachen bzw. eingeschränkten Beweglichkeit liefern.

Unter einer schwachen bzw. eingeschränkten Beweglichkeit ist eine Beweglichkeit zu verstehen, die so bemessen ist, daß die Konturen der bei der chromogenen Entwicklung gebildeten diskreten Farbstoffflecken verlaufen und ineinander verschmiert werden. Dieses Ausmaß der Beweglichkeit ist einerseits zu unterscheiden von dem üblichen Fall der völligen Unbeweglichkeit in fotografischen Schichten, der in der herkömmlichen fotografischen Aufzeichnungsmaterialien für die Farbkuppler bzw. die daraus hergestellten Farbstoffe angestrebt wird um eine möglichst hohe Schärfe zu erzielen, und andererseits von dem Fall der völligen Beweglichkeit der Farbstoffe, der beispielsweise bei Farbdiffusionsverfahren angestrebt wird. Die letztgenannten Farbstoffe verfügen meist über mindestens eine Gruppe, die sie im alkalischen Medium löslich macht. Das Ausmaß der erfindungsgemäß angestrebten schwachen Beweglichkeit kann gesteuert werden durch Variation von Substituenten um beispielsweise die Löslichkeit im organischen Medium des Ölbildners oder die Affinität zur Bindemittelmatrix in gezielter Weise zu beeinflussen.

Weitere vorteilhafte zusätzlich anwendbare Maßnahmen zur Erreichung der Ziele der Erfindung sind

- die Verwendung von DAR- oder FAR-Kupplern zur Erhöhung der Empfindlichkeit in der hochempfindlichen Teilschicht, d.h. die Verwendung von Kupplern, die ein Entwicklungsbeschleunigungsmittel oder ein Verschleierungsmittel freisetzen;
- die Erzeugung einer Rotfremdempfindlichkeit in einer der grünempfindlichen und blauempfindlichen Schichten, wobei die Rotfremdempfindlichkeit um 8 bis 25 DIN geringer ist als die Hauptempfindlichkeit, wie dies in DE-A-36 21 764 beschrieben ist; und
- die Verwendung einer zusätzlichen panchromatisch sensibilisierten, ein graues (schwarz-weißes) Bild erzeugenden Silberhalogenidemulsionsschicht, die eine größere Empfindlichkeit aufweist als die höchstempfindlichen farbbilderzeugenden Schichten und über jenen angeordnet ist, wie dies in DE-AS 1 547 707 und DE-A-36 33 713 beschrieben ist.

Das erfindungsgemäße farbfotografische Negativ-Aufzeichnungsmaterial enthält eine Abfolge mehrerer Silberhalogenidemulsionsschichten mit jeweils räumlich und spektral zugeordneten Farbkupplern und gegebenenfalls dazwischen angeordneten nicht lichtempfindlichen Bindemittelschichten, wobei zur Aufzeichnung von Licht aus mindestens einem der Spektralbereich, Rot, Grün, Blau, mindestens zwei Teilschichten unterschiedlicher Empfindlichkeit vorhanden sind, von denen die empfindlichere eine DIR-Verbindung in einer vergleichsweise hohen Menge enthält.

Die in den lichtempfindlichen Schichten verwendeten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen können als Halogenid Chlorid, Bromid und Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. Beispielsweise kann der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 12 mol-% aus Iodid, zu 0 bis 50 mol-% aus Chlorid und zu 50 bis 100 mol-% aus Bromid bestehen. In bestimmten Ausführungsformen handelt es sich um überwiegend kompakte Kristalle, die z.B. kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen. Sie lassen sich dadurch kennzeichnen, daß sie im wesentlichen eine Dicke von mehr als 0,2  $\mu\text{m}$  aufweisen. Das durchschnittliche Verhältnis von Durchmesser zu Dicke ist bevorzugt kleiner als 8:1, wobei gilt, daß der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. In anderen Ausführungsformen können alle oder einzelne Emulsionen aber auch im wesentlichen tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke größer als 8:1 ist. Bei den Emulsionen kann es sich um heterodisper-

se, oder auch um monodisperse Emulsionen handeln, die bevorzugt eine mittlere Korngröße von 0,3  $\mu\text{m}$  bis 1,2  $\mu\text{m}$  aufweisen. Die Silberhalogenidkörner können auch einen geschichteten Kornaufbau aufweisen, wie dies beispielsweise in DE-A-34 04 854 beschrieben ist.

Die Emulsionen können in der üblichen Weise chemisch und/oder spektral sensibilisiert sein; sie können auch durch geeignete Zusätze stabilisiert sein. Geeignete chemische Sensibilisatoren, spektrale Sensibilisierungsfarbstoffe und Stabilisatoren sind beispielsweise in Research Disclosure 17643 beschrieben; verwiesen wird insbesondere auf die Kapitel III, IV und VI.

Unter räumlicher Zuordnung ist zu verstehen, daß der Farbkuppler sich in einer solchen räumlichen Beziehung zu der Silberhalogenidemulsionsschicht befindet, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bildgemäße Übereinstimmung zwischen dem bei der Entwicklung gebildeten Silberbild und dem aus dem Farbkuppler erzeugten Farbbild zuläßt. Dies wird in der Regel dadurch erreicht, daß der Farbkuppler in der Silberhalogenidemulsionsschicht selbst enthalten ist oder in einer hierzu benachbarten gegebenenfalls nichtlichtempfindlichen Bindemittelschicht.

Unter spektraler Zuordnung ist zu verstehen, daß die Spektralempfindlichkeit jeder der lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten und die Farbe des aus dem jeweils räumlich zugeordneten Farbkuppler erzeugten Teilfarbgebildes in einer bestimmten Beziehung zueinander stehen, wobei jeder der Spektralempfindlichkeiten (Rot, Grün, Blau) eine andere Farbe des betreffenden Teilfarbgebildes (im allgemeinen z.B. die Farben Cyan, Purpur bzw. Gelb in dieser Reihenfolge) zugeordnet ist.

Jeder der unterschiedlich spektral sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschichten kann ein oder können auch mehrere Farbkuppler zugeordnet sein. Wenn mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit vorhanden sind, kann jede von ihnen einen Farbkuppler enthalten, wobei diese Farbkuppler nicht notwendigerweise identisch zu sein brauchen. Sie sollen lediglich bei der Farbentwicklung wenigstens annähernd die gleiche Farbe ergeben, normalerweise eine Farbe, die komplementär ist zu der Farbe des Lichtes, für das die betreffenden Silberhalogenidemulsionsschichten überwiegend empfindlich sind.

Rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist folglich mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbgebildes zugeordnet, in der Regel ein Kuppler vom Phenol- oder  $\alpha$ -Naphtholtyp. Grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbgebildes zugeordnet, wobei allgemein Purpurkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder des Pyrazoloazols Verwendung finden. Blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten schließlich ist mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbgebildes zugeordnet, in der Regel ein Farbkuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung.

Farbkuppler dieser Art sind in großer Zahl bekannt und in einer Vielzahl von Patentschriften beschrieben. Beispielhaft sei hier auf die Veröffentlichungen "Farbkuppler" von W. PELZ in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band III, Seite 111 (1961) und von K. VENKATARAMAN in "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. 4, 341 bis 387, Academic Press (1971), verwiesen.

Bei den Farbkupplern kann es sich sowohl um übliche 4-Äquivalentkuppler handeln als auch um 2-Äquivalentkuppler, bei denen zur Farberzeugung in der Regel eine geringere Menge Silberhalogenid erforderlich ist. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind sowohl solche zu rechnen, die praktisch farblos sind, als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird. Letztere Kuppler können ebenfalls zusätzlich 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 Farbentwickleroxidationsprodukten keinen Farbstoff ergeben. Beispiel für solche 2-Äquivalentkuppler sind ferner die erfindungsgemäß verwendeten DIR-Kuppler wie auch DAR- bzw. FAR-Kuppler.

Für die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien eignen sich die üblichen Schichträger, z.B. Träger aus Celluloseestern, z.B. Celluloseacetat und aus Polyestern. Geeignet sind ferner Papierträger, die gegebenenfalls beschichtet sein können z.B. mit Polyolefinen, insbesondere mit Polyethylen oder Polypropylen. Verwiesen wird diesbezüglich auf die oben angegebene Research Disclosure 17643, Kapitel 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 17643, Kapitel IX, XI und XII.

Die Schichten des fotografischen Materials können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Härtern, die mindestens zwei reaktive Oxiran-, Aziridin- oder Acryloylgruppen enthalten. Weiterhin ist es auch möglich, die Schichten gemäß dem in DE-A-22 18 009 beschriebenen Verfahren zu härten. Es ist ferner möglich, die fotografischen Schichten bzw. die farbfotografischen Mehrschichtenmaterialien mit

Härten der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten oder mit Härtern vom Vinylsulfon-Typ. Weitere geeignete Härtungsmittel sind aus DE-A-24 39 551, DE-A-22 25 230, DE-A-22 17 672 wie auch aus Research Disclosure 17 643, Kapitel X 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-Phenylendiaminhypp, 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.  $\text{Fe}^{3+}$ -Salze und  $\text{Fe}^{3+}$ -Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe usw. Besonders bevorzugt sind Eisen-III-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B. Ethylendiamintetraessigsäure, Nitritotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate.

### Beispiel

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Colornegativ-Entwicklung wurde hergestellt, indem auf einen transparenten Schichtträger aus Celluloseacetat die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m<sup>2</sup>. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden äquivalenten Mengen  $\text{AgNO}_3$  angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen waren pro 100 g  $\text{AgNO}_3$  mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a-7-tetraazainden stabilisiert.

#### Schicht 1 (Antihaloschicht)

Schwarzes kolloidales Silbersol mit  
0,2 g Ag,  
1,2 g Gelatine,  
0,1 g UV-Absorber UV-1,  
0,2 g UV-Absorber UV-2,  
0,02 g Trikresylphosphat (TKP),  
0,03 g Dibutylphthalat (DBP);

#### Schicht 2 (Mikrat. Zwischenschicht)

Silberbromidiodidmikratemulsion (0,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,07 μm) aus 0,25 g  $\text{AgNO}_3$ , mit  
1,0 g Gelatine,  
0,03 g Rotmaske MR-1,  
0,10 g TKP;

#### Schicht 3 (1. rotsensibilisierte Schicht)

rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (3 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,3 μm) aus 3,0 g  $\text{AgNO}_3$ , mit  
2,5 g Gelatine,  
0,75 g Blaugrünkuppler C-1,  
0,04 g Rotmaske MR-1,  
0,04 g DIR-Kuppler DC-1,

0,5 g TKP,  
0,12 g DBP;

5 Schicht 4 (Zwischenschicht)

0,8 g Gelatine,  
0,005 g 2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon,  
0,05 g TKP,  
10 0,05 g DBP;

Schicht 5 (1. grünsensibilisierte Schicht)

15 grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (4,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,3  $\mu\text{m}$ ) aus 2,6  
g  $\text{AgNO}_3$ , mit  
2,0 g Gelatine,  
0,6 g Purpurkuppler M-1,  
0,09 g Gelbmaske MY-1,  
20 0,02 g DIR-Kuppler DC-2,  
0,04 g DIR-Kuppler DC-3,  
0,4 g TKP,  
0,3 g DBP;

25

Schicht 6 (Gelbfilterschicht)

gelbes kolloidales Silbersol mit  
0,02 g Ag, passiviert mit 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol (0,6 mg/g Ag),  
30 0,8 g Gelatine,  
0,15 g 2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon,  
0,2 g TKP;

35 Schicht 7 (1. blauempfindliche Schicht)

Silberbromidiodidemulsion (4,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,3  $\mu\text{m}$ ) aus 0,9 g  $\text{AgNO}_3$ , mit  
1,75 g Gelatine,  
0,85 g Gelbkuppler Y-1,  
40 0,2 g DIR-Kuppler DC-3,  
0,9 g TKP;

45 Schicht 8 (Zwischenschicht wie Schicht 4)

45

Schicht 9 (2. rotsensibilisierte Schicht)

rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (6 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,8  $\mu\text{m}$ ) aus 3,0 g  
50  $\text{AgNO}_3$ , mit  
2,0 g Gelatine,  
0,20 g Blaugrünkuppler C-2,  
0,02 g Rotmaske MR-1,  
0,15 g TKP,  
55 0,10 g DBP;

Schicht 10 (Zwischenschicht wie Schicht 4)

Schicht 11 (2. grünsensibilisierte Schicht)

grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (6 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,7  $\mu\text{m}$ ) aus 2,3 g  $\text{AgNO}_3$ , mit

- 5 1,6 g Gelatine,  
0,14 g Purpurkuppler M-2,  
0,03 g Gelbmaske MY-1,  
0,15 g TKP;

10

Schicht 12 (Gelbfilterschicht wie Schicht 6)

Schicht 13 (2. blauempfindliche Schicht)

15

Silberbromidiodidemulsion (9,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 1,4  $\mu\text{m}$ ) aus 0,95 g  $\text{AgNO}_3$ , mit  
0,7 g Gelatine,  
0,18 g Gelbkuppler Y-1,  
0,2 g TKP;

20

Schicht 14 (Schutz- und Härtungsschicht)

Silberbromidiodidmikratemulsion (0,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,07  $\mu\text{m}$ ) aus 0,5 g  $\text{AgNO}_3$ , mit

25

1,2 g Gelatine,  
0,4 g Härtungsmittel H-1,  
1,0 g Verbindung F-1,  
0,08 DBP,

30

0,24 g UV-Absorbergemisch wie in Schicht 1,  
0,25 g Polymethacrylatteilchen vom mittleren Teilchendurchmesser 1,5  $\mu\text{m}$ .

Das so hergestellte Aufzeichnungsmaterial mit den Schichten 1 bis 14 wird als Probe 1A bezeichnet und dient als Vergleichsprobe. In entsprechender Weise wurden zwei erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterialien (Proben 1B und 1C) hergestellt mit den gleichen Schichten 1 bis 14 wie Probe 1A, jedoch mit folgenden Abänderungen:

35

Probe 1B (erfindungsgemäß)

40

AgNO<sub>3</sub>-Aufträge:

in Schicht 3 vermindert von 3,0 g auf 2,2 g,  
45 in Schicht 5 vermindert von 2,6 g auf 2,0 g,  
in Schicht 7 vermindert von 0,9 g auf 0,8 g.

Kuppler-Aufträge:

50

in Schicht 9: 0,40 g Blaugrünkuppler C-2 statt 0,20 g,  
in Schicht 11: 0,30 g Purpurkuppler M-2 statt 0,14 g,  
in Schicht 13: 0,25 g Gelbkuppler Y-1 statt 0,18 g.

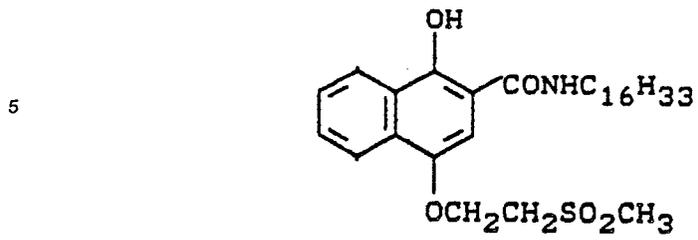
55

DIR-Kuppler-Aufträge:

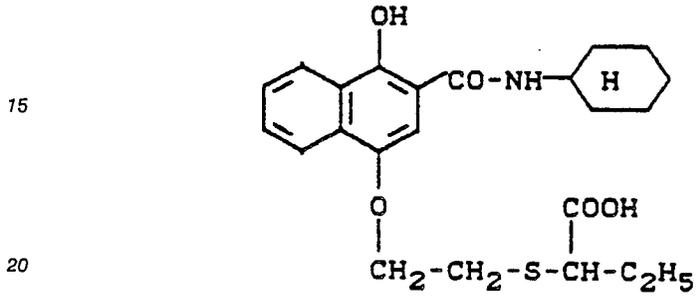
in Schicht 3: 0,01 g DIR-Kuppler DC-1 statt 0,04 g.



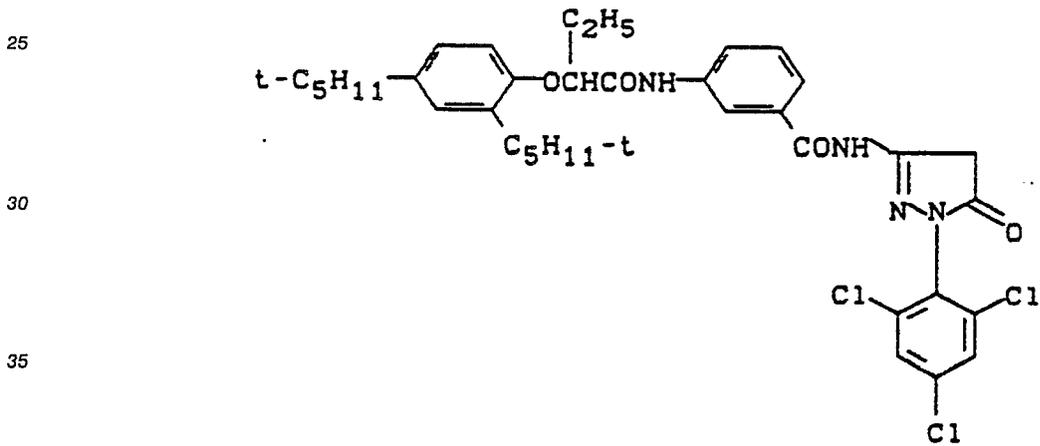
C-2



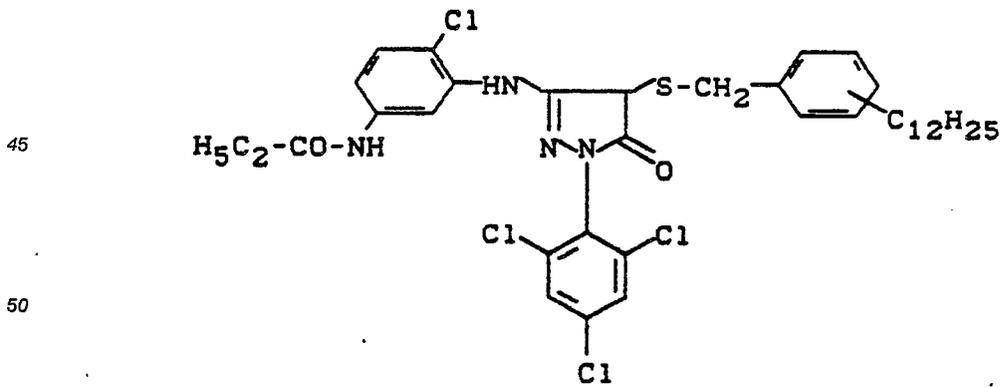
C-3



M-1



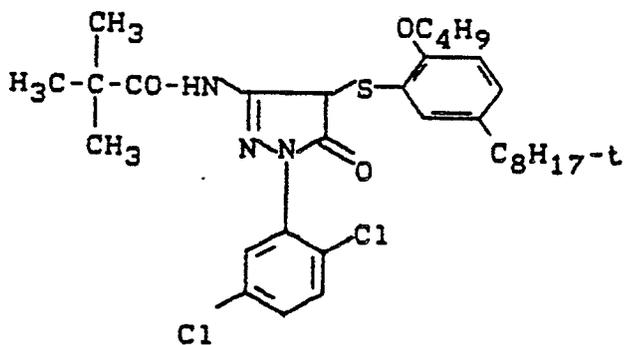
M-2



55

M-3

5

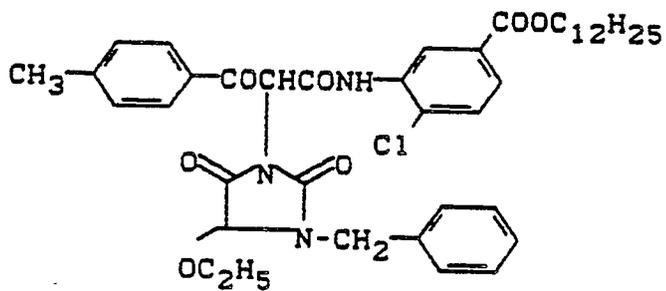


10

15

Y-1

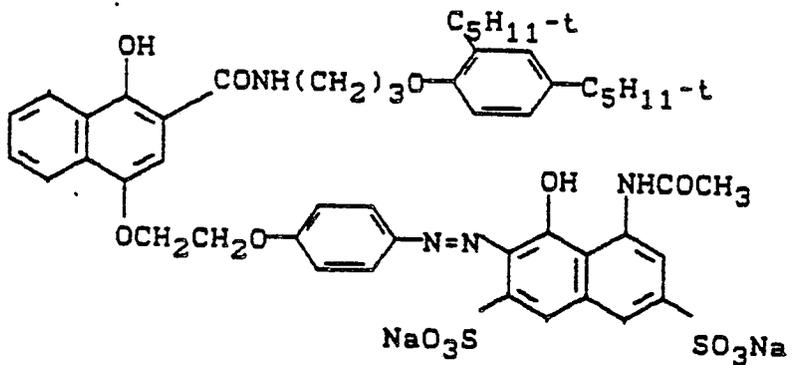
20



25

MR-1

30

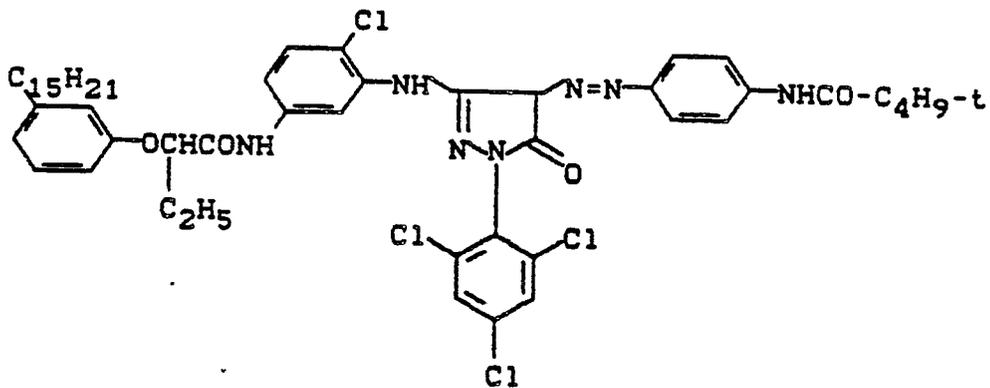


35

40

MY-1

45

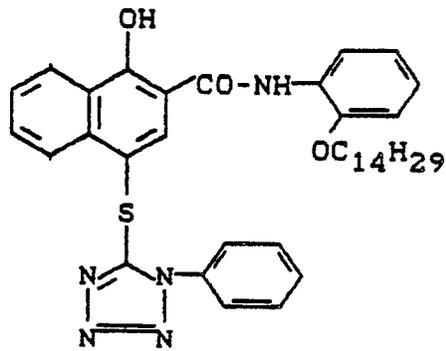


50

55

DC-1

5

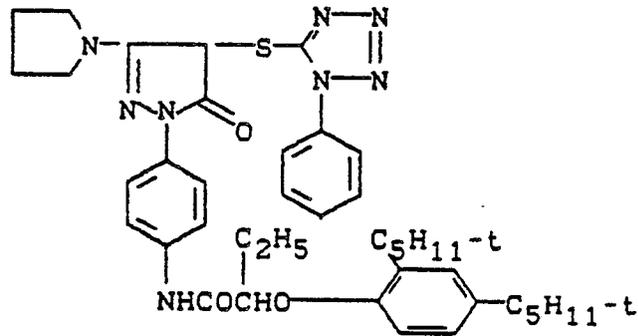


10

15

DC-2

20

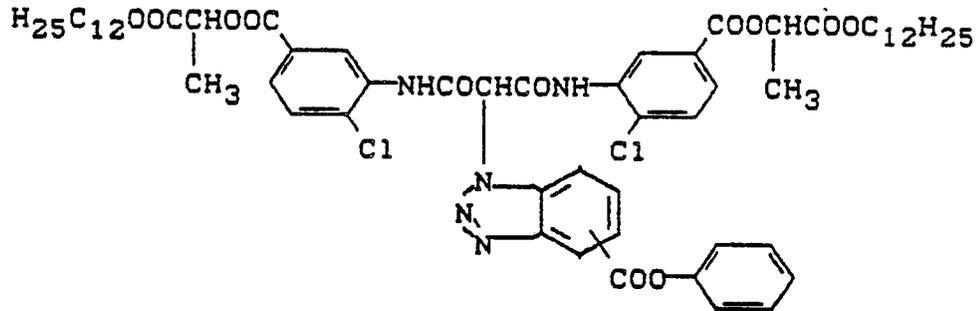


25

30

DC-3

35

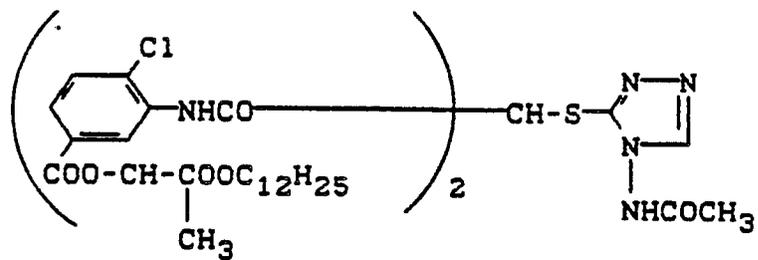


40

45

DC-4

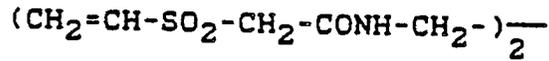
50



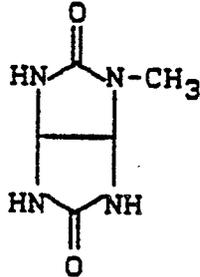
55

55

H-1



F-1



Jede der Proben 1A, 1B und 1C wurde hinter einem grauen Stufenkeil mit weißem, rotem, grünem oder blauem Licht belichtet (wobei die Weißbelichtung durch eine nacheinander erfolgende Rot-, Grün- und Blaubelichtung additiv erfolgte).

Verarbeitet wurden die Proben dann anschließend in dem Color-Negativ-Prozeß, der in "The British Journal of Photography" 1974, Seiten 597 und 598 beschrieben ist.

In Fig. 2 sind die am Schichtaufbau 1A erhaltenen Farbdichtekurven dargestellt. Gestrichelt gezeichnet sind in Fig. 2 die drei Farbdichtekurven (gb, pp und bg), die nach der (additiven) Weißbelichtung erhalten wurden.

Durchgezeichnet gezogen sind diejenigen Farbdichtekurven, welche nach den Farbauszugsbelichtungen erhalten worden sind, und zwar die Blaugrün-Kurve (bg\*) nach Rotbelichtung, die Purpur-Kurve (pp\*) nach Grünbelichtung, die Gelb-Kurve (gb\*) nach Blaubelichtung.

Man erkennt aus Fig. 2, daß bei dem Vergleichsaufbau 1A die Dichtedifferenzen zwischen denjenigen korrespondierenden Farbdichtekurven, die mit Farbauszugsbelichtung einerseits und mit (additiver) Weißbelichtung andererseits erhalten wurden, in konventioneller Weise mit steigender Belichtung zunimmt. Dies führt in unerwünschter Weise zu unterschiedlicher Farbwiedergabe im Positiv bei Unter-, Normal- oder Überbelichtung des Negativs.

Die entsprechenden Farbdichtekurven der erfindungsgemäßen Proben sind in den Figuren 3 (Aufbau 1B) und 4 (Aufbau 1C) dargestellt.

Hier ist die Dichtedifferenz zwischen den Weißbelichtungskurven und den korrespondierenden Kurven bei Farbauszugsbelichtung in einem großen Belichtungsspielraum nahezu konstant, was zu einer ziemlich konstanten Farbwiedergabe des Positivs bei Unter-, Normal- und Überbelichtung des Negativs innerhalb dieses Belichtungsbereichs führt.

Durch die Erhöhung des Kuppler-Auftrags in den hochempfindlichen Teilschichten (9, 11 und 13) von Aufbau 1B (gegenüber 1A) steigt die Farbkörnigkeit. Die Tabelle 1 zeigt, daß man diesen durch das höhere Kuppler/Silberhalogenid-Verhältnis bewirkten Nachteil durch Verwendung von sogenannten "smearing"-Kupplern, die durch begrenzte Farbstoffdiffusion während der Verarbeitung zu einer Verwaschung der Farbkörner führen, wieder weitgehend beseitigen kann.

**Tabelle 1**

Schicht- aufbau	Farbkörnigkeit (RMS) bei Farbdichte = 1,0	
	bg	pp
1A	13,2	14,7
1B	29,0	31,9
1C	14,4	15,0

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

T a b e l l e 2

Farbdichten ( $D_F$  (gelb),  $D_F$  (purpur) und  $D_F$  (blaugrün) über Schleier bei Farbauszugsbelichtung (Blau, Grün, Rot) an derjenigen Belichtungsstufe, an der bei Weißbelichtung eine Farbdichte  $D_W = 0,4$  (über Schleier) erzielt wird.

	Probe 1 A		Probe 1 B		Probe 1 C	
	$D_F$	$D_F - D_W$	$D_F$	$D_F - D_W$	$D_F$	$D_F - D_W$
$D_F$ (gelb) bei Blaubelichtung	0,43	0,03	0,61	0,21	0,62	0,22
$D_F$ (purpur) bei Grünbelichtung	0,46	0,06	0,88	0,48	0,94	0,54
$D_F$ (blaugrün) bei Rotbelichtung	0,49	0,09	0,91	0,51	0,91	0,51

Beispiel 2

5

Eine Probe 2A (als Vergleich) wurde hergestellt mit folgenden Schichten:

10

Schichtträger, Schicht 1 (= Antihaloschicht) und Schicht 2 (= Mikrat-Zwischenschicht) wie bei Beispiel 1.

Schicht 3 (rotempfindliche Schicht, niedrigempfindlich)

15

rotsensibilisierte Silberbromiodidemulsion 4 mol-% Iodid, core-shell-Typ, homodispers, mittlerer Korn-

durchmesser 0,22  $\mu\text{m}$ , aus 1,2 g  $\text{AgNO}_3$ , mit

1,0 g Gelatine

0,20 g Blaugrünkuppler C-1

0,25 g Blaugrünkuppler C-4

0,02 g Rotmaske MR-1

20 0,025 g DIR-Kuppler DC-1

0,30 g TKP

0,10 g DBP

25 Schicht 4 (rotempfindliche Schicht; mittelempfindlich)

rotsensibilisierte Silberbromiodidemulsion, 3,0 mol-% Iodid, core-shell-Typ, homodispers, mittlerer Korn-

durchmesser 0,6  $\mu\text{m}$ , aus 1,6 g  $\text{AgNO}_3$  mit

1,2 g Gelatine

30 0,12 g Blaugrünkuppler C-1

0,20 g Blaugrünkuppler C-4

0,02 g Rotmaske MR-1

0,030 g DIR-Kuppler DC-1

0,017 g DIR-Kuppler DC-3

35 0,20 g TKP

0,15 g DBP

Schicht 5 (Zwischenschicht wie Schicht 4 in Beispiel 1)

40

Schicht 6 (grünempfindliche Schicht, niedrigempfindlich)

45

grünsensibilisierte Silberbromiodidemulsion (5,5 mol-% Iodid, core-shell-Typ, homodispers, mittlerer Korn-

durchmesser 0,20  $\mu\text{m}$ ) aus 1,0 g  $\text{AgNO}_3$  mit

0,60 g Gelatine

0,42 g Purpurkuppler M-4

0,08 g Gelbmaske MY-1

0,020 g DIR-Kuppler DC-2

50 0,05 g TKP

Schicht 7 (grünempfindliche Schicht, mittelempfindlich)

55

grünsensibilisierte Silberbromiodidemulsion (4,5 mol-% Iodid, core-shell-Typ, homodispers, mittlerer Korn-

durchmesser 0,5  $\mu\text{m}$ ), aus 1,5 g  $\text{AgNO}_3$ , mit

0,90 g Gelatine

0,48 g Purpurkuppler M-4

- 0,04 g Gelbmaske MY-1  
0,025 g DIR-Kuppler DC-2  
0,016 g DIR-Kuppler DC-3  
0,60 g TKP
- 5
- Schicht 8 (Gelbfilterschicht wie Schicht 6 in Beispiel 1)
- 10 Schicht 9 (blauempfindliche Schicht, niedrigempfindlich)
- blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (4,5 mol-% Iodid, homodispers, mittlerer Korndurchmesser 0,3  $\mu\text{m}$ ) aus 0,65 g  $\text{AgNO}_3$ , mit  
1,6 g Gelatine
- 15 0,9 g Gelbkuppler Y-2  
0,23 g DIR-Kuppler DC-3  
1,0 g TKP
- 20 Schicht 10 (Zwischenschicht wie Schicht 5)
- Schicht 11 (rotempfindliche Schicht, hochempfindlich)
- 25 rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (8 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,9  $\mu\text{m}$ ) aus 2,0 g  $\text{AgNO}_3$  mit  
1,7 g Gelatine  
0,18 g Blaugrünkuppler C-5  
0,02 g Rotmaske MR-1
- 30 0,16 g DBP
- Schicht 12 (Zwischenschicht wie Schicht 5)
- 35 Schicht 13 (grünempfindliche Schicht, hochempfindlich)
- grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (6 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,9  $\mu\text{m}$ ) aus 1,8 g  $\text{AgNO}_3$ , mit
- 40 1,5 g Gelatine  
0,18 g Purpurkuppler M-5  
0,05 g Gelbmaske MY-1  
0,17 g TKP
- 45 Schicht 14 (Gelbfilterschicht wie Schicht 8)
- Schicht 15 (blauempfindliche Schicht, hochempfindlich)
- 50 blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (10 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 1,2  $\mu\text{m}$ ) aus 1,0 g  $\text{AgNO}_3$ , mit  
0,80 g Gelatine  
0,24 g Gelbkuppler Y-3
- 55 0,20 g Polybutylacrylat  
0,20 g TKP

Schicht 16 (Schutzschicht)

Silberbromidid-Mikratemulsion (0,5 mol-% Iodid) aus 0,4 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
1,0 g Gelatine

- 5 0,3 g UV-Absorbergemisch wie in  
Schicht 1,  
0,1 g DBP

10 Schicht 17 (Härtungsschicht)

0,5 g Gelatine  
0,4 g Härtungsmittel (CAS Reg.No. 64511-60-1)  
0,25 g Polymethacrylatteilchen vom mittleren Teilchendurchmesser 1,5 μm

15

Eine Probe 2B (erfindungsgemäß) wurde hergestellt mit den Schichten 1 bis 17 wie bei Probe 2A,  
jedoch mit folgenden Abänderungen:

20 Kuppler-Aufträge:

in Schicht 3:

0,12 g Blaugrünkuppler C-1 (statt 0,20 g)

0,15 g Blaugrünkuppler C-4 (statt 0,25 g)

25 in Schicht 4:

0,076 g Blaugrünkuppler C-1 (statt 0,12 g)

0,13 g Blaugrünkuppler C-4 (statt 0,20 g)

in Schicht 6:

0,25 g Purpurkuppler M-4 (statt 0,42 g)

30 in Schicht 7:

0,29 g Purpurkuppler M-4 (statt 0,48 g)

in Schicht 9:

0,65 g Gelbkuppler Y-2 (statt 0,9 g)

in Schicht 11:

35 0,38 g Blaugrünkuppler C-5 (statt 0,18 g)

in Schicht 13:

0,36 g Purpurkuppler M-5 (statt 0,18 g)

in Schicht 15:

0,45 g Gelbkuppler Y-3 (statt 0,24 g)

40

DIR-Kuppler-Aufträge:

in Schicht 3:

45 kein DIR-Kuppler

in Schicht 4:

0,015 g DIR-Kuppler DC-1 (statt 0,030 g)

0,008 g DIR-Kuppler DC-3 (statt 0,017 g)

in Schicht 6:

50 kein DIR-Kuppler

in Schicht 7:

0,012 g DIR-Kuppler DC-2 (statt 0,025 g)

0,007 g DIR-Kuppler DC-3 (statt 0,016 g)

in Schicht 9:

55 kein DIR-Kuppler

in Schicht 11:

0,06 g DIR-Kuppler DC-4

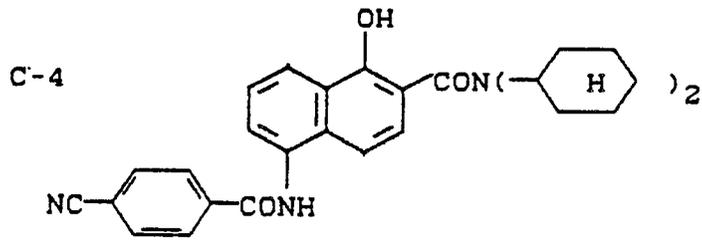
in Schicht 13:

0,05 g DIR-Kuppler DC-4  
 in Schicht 15:  
 0,02 g DIR-Kuppler DC-5  
 0,08 g DIR-Kuppler DC-3

5

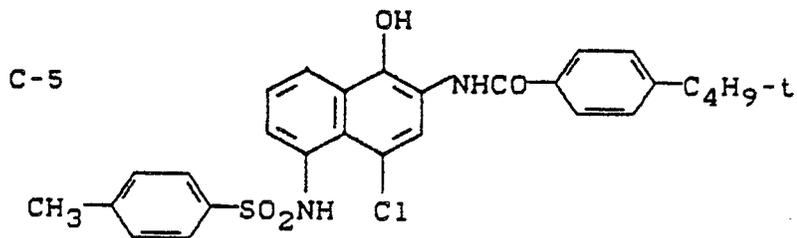
Folgende weitere Farbkuppler werden in Beispiel 2 verwendet:

10



15

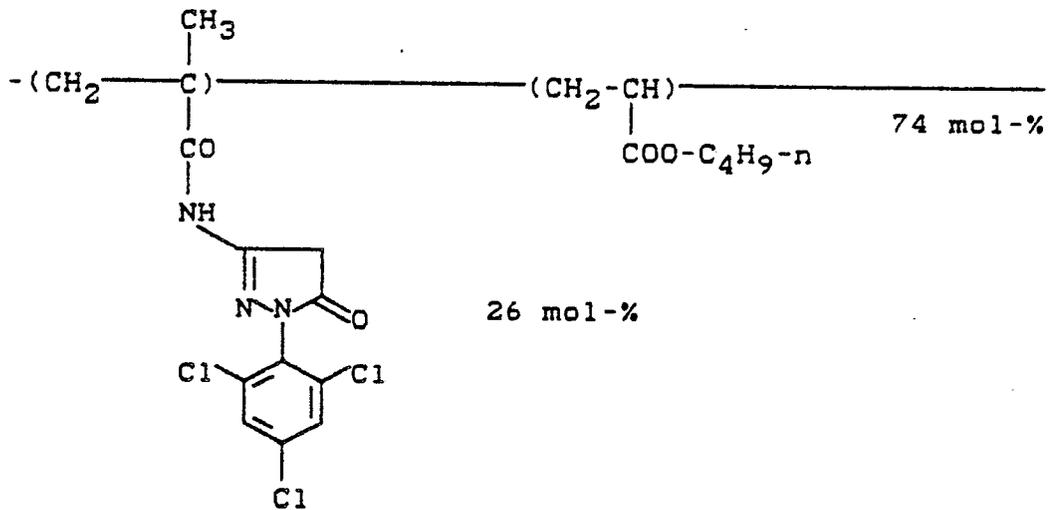
20



25

M-4

30



35

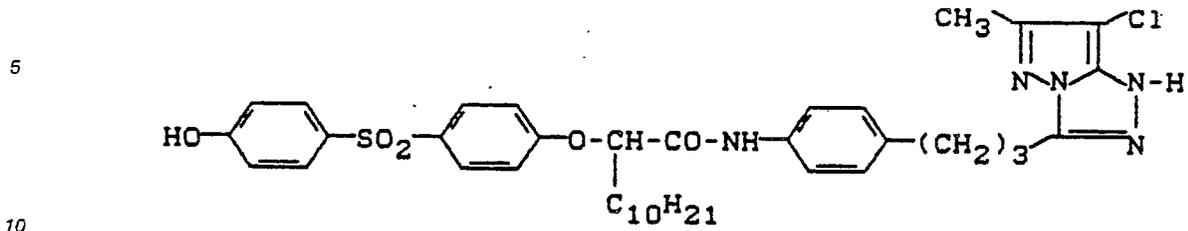
40

45

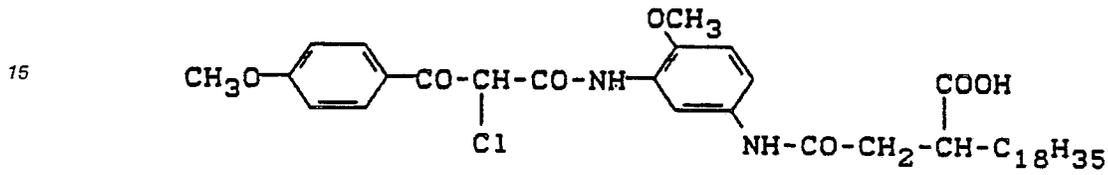
50

55

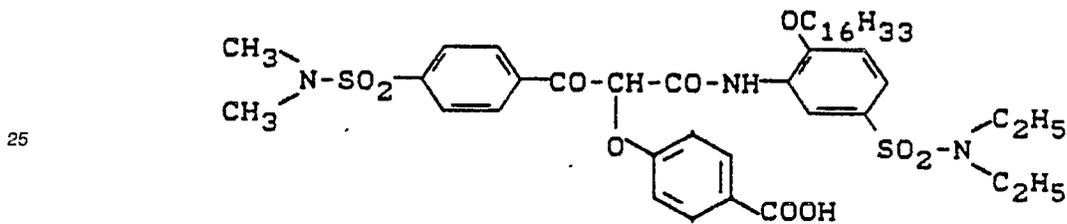
M-5



Y-2

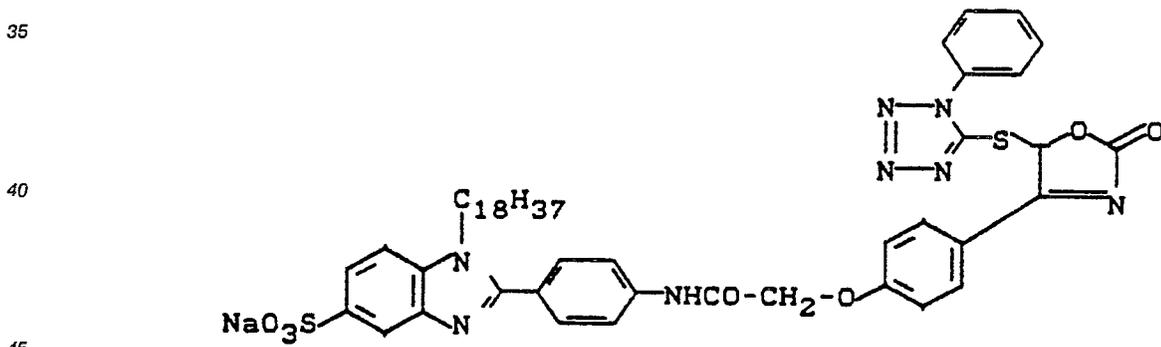


Y-3



Folgender weiterer DIR-Kuppler wird in Beispiel 2 verwendet:

DC-5



Belichtung und Verarbeitung der Proben 2A und 2B erfolgten wie in Beispiel 1.  
 Die erhaltenen Farbdichtenkurven sind analog zu Beispiel 1 angegeben  
 für Probe 2A als Vergleich in Fig. 5  
 für Probe 2B (erfindungsgemäß) in Fig. 6.

Eine charakteristische Eigenschaft der erhaltenen Farbdichtekurven ist in Tabelle 3 dargestellt.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Tabelle 3

Farbdichten ( $D_F$  (gelb),  $D_F$  (purpur) und  $D_F$  (blaugrün) über Schleier bei Farbauszugsbelichtung (Blau, Grün, Rot) an derjenigen Belichtungsstufe, an der bei Weißbelichtung eine Farbdichte  $D_W = 0,4$  (über Schleier) erzielt wird.

A-G 5284

	Probe 2 A		Probe 2 B	
	$D_F$	$D_F - D_W$	$D_F$	$D_F - D_W$
$D_F$ (gelb) ) bei Blaubelichtung	0,46	0,06	0,67	0,27
$D_F$ (purpur) bei Grünbelichtung	0,45	0,05	0,70	0,30
$D_F$ (blaugrün) bei Rotbelichtung	0,47	0,07	0,74	0,34

## Ansprüche

5

1. Farbfotografisches Negativ-Aufzeichnungsmaterial, enthaltend mindestens eine rotempfindliche, mindestens eine grünempfindliche und mindestens eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht mit jeweils zugeordneten Farbkupplern zur Erzeugung zur Spektralempfindlichkeit komplementär-farbiger Bildfarbstoffe, wobei zur Aufzeichnung von Licht aus mindestens einem der Spektralbereiche Rot, Grün, Blau

10

mindestens zwei Teilschichten unterschiedlicher Empfindlichkeit vorhanden sind, deren empfindlichere eine DIR-Verbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß für mindestens eine Farbe des Farbtupels Cyan, Purpur, Gelb die nach Farbauszugsbelichtung und Entwicklung erhaltene Farbdichte bei derjenigen Belichtung ( $\log I \cdot t$ ), bei der nach additiver Weißbelichtung eine Farbdichte der gleichen Farbe von 0,4 über Schleier erhalten wird, um mindestens 0,2 größer ist.

15

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der aus der in einer der höchstempfindlichen Teilschichten enthaltenen DIR-Verbindung freigesetzte Inhibitor eine Diffusibilität  $D_i$  von größer als 0,4 hat.

20

3. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der aus der in einer der niedriger empfindlichen Teilschichten enthaltenen DIR-Verbindung freigesetzte Inhibitor eine Diffusibilität von kleiner, höchstens gleich 0,4 hat.

25

4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die DIR-Verbindungen in den höchstempfindlichen Teilschichten DIR-Kuppler mit einer Kupplungsreaktivität von größer als  $5000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sind.

30

5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Aufzeichnung von Licht aus jedem der Spektralbereiche Rot, Grün, Blau mindestens eine eine DIR-Verbindung enthaltende empfindlichere Silberhalogenidemulsionsteilschicht und mindestens eine weniger empfindlichere Silberhalogenidemulsionsteilschicht vorhanden ist, wobei die empfindlicheren Silberhalogenidemulsionsteilschichten, gegebenenfalls nur durch nicht lichtempfindliche Schichten voneinander getrennt, zu einer empfindlicheren Silberhalogenidemulsionsschichteneinheit zusammengefaßt sind.

35

6. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der empfindlicheren eine DIR-Verbindung enthaltenden Silberhalogenidemulsionsteilschichten einen Kuppler enthält, der bei der Farbentwicklung einen Farbstoff mit einer eingeschränkten Beweglichkeit liefert.

40

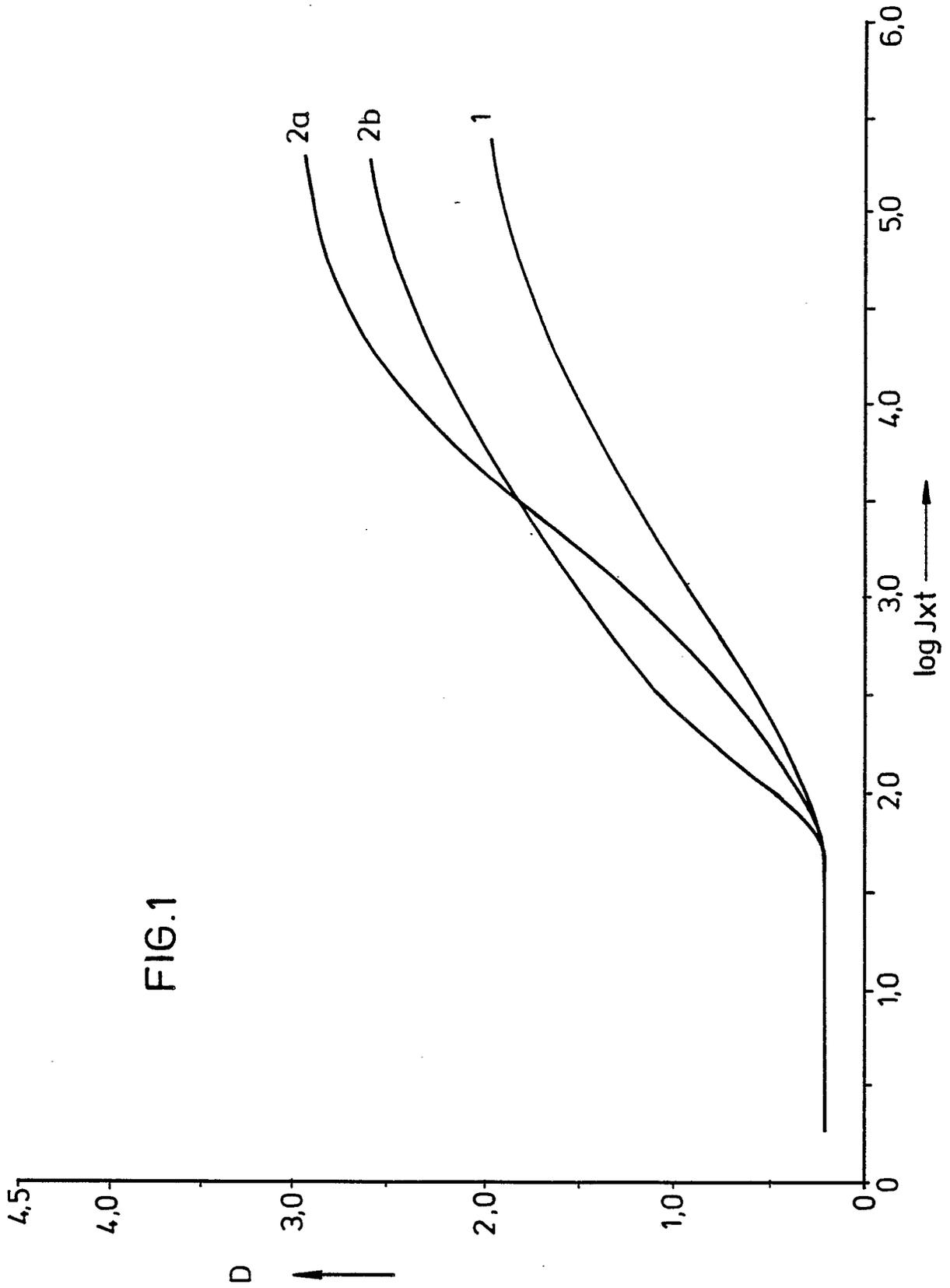
7. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß über den farbbilderzeugenden Schichten eine ein schwarz-weißes Bild erzeugende panchromatisch sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht mit einer größeren Empfindlichkeit angeordnet ist.

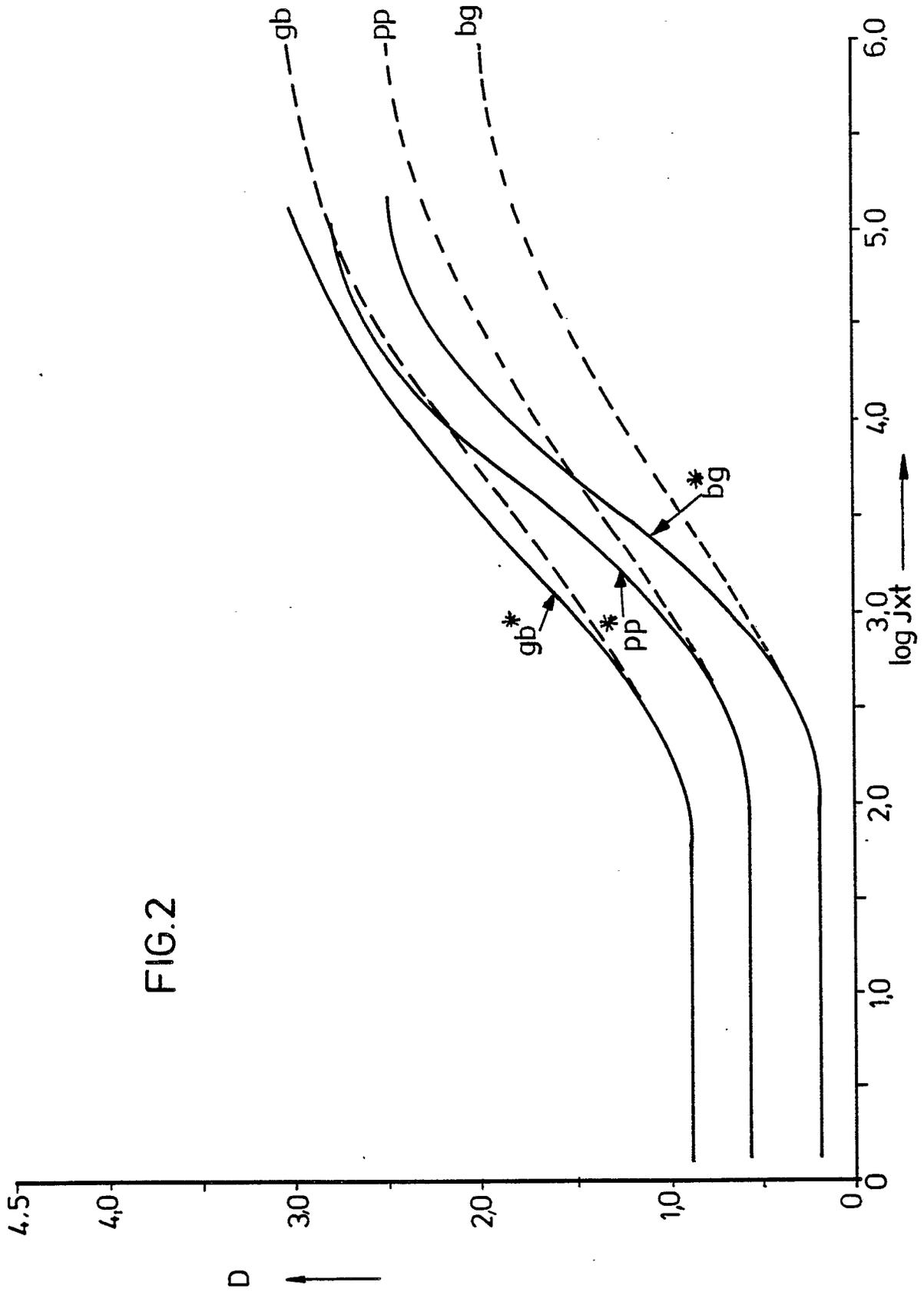
45

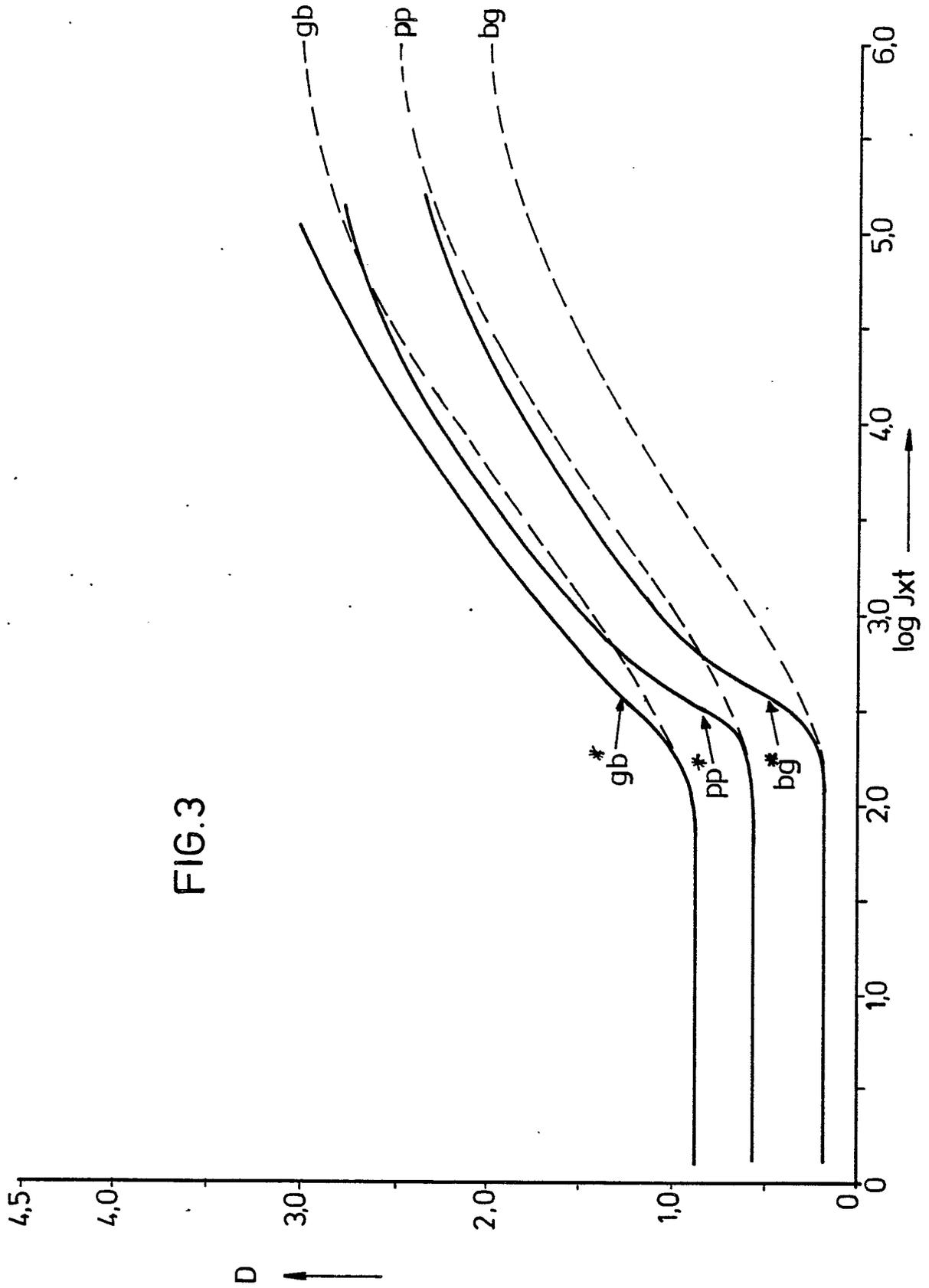
50

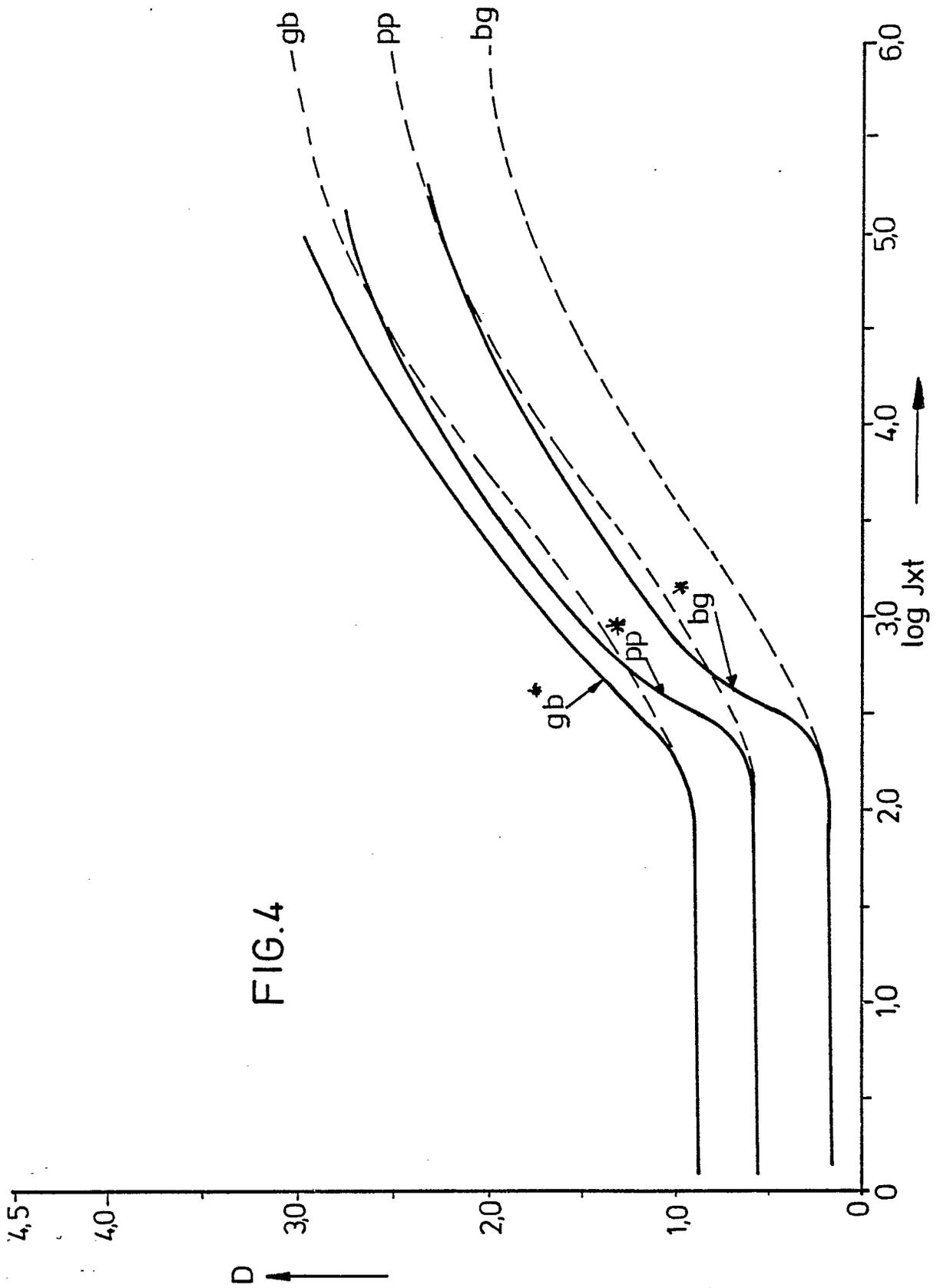
55

60









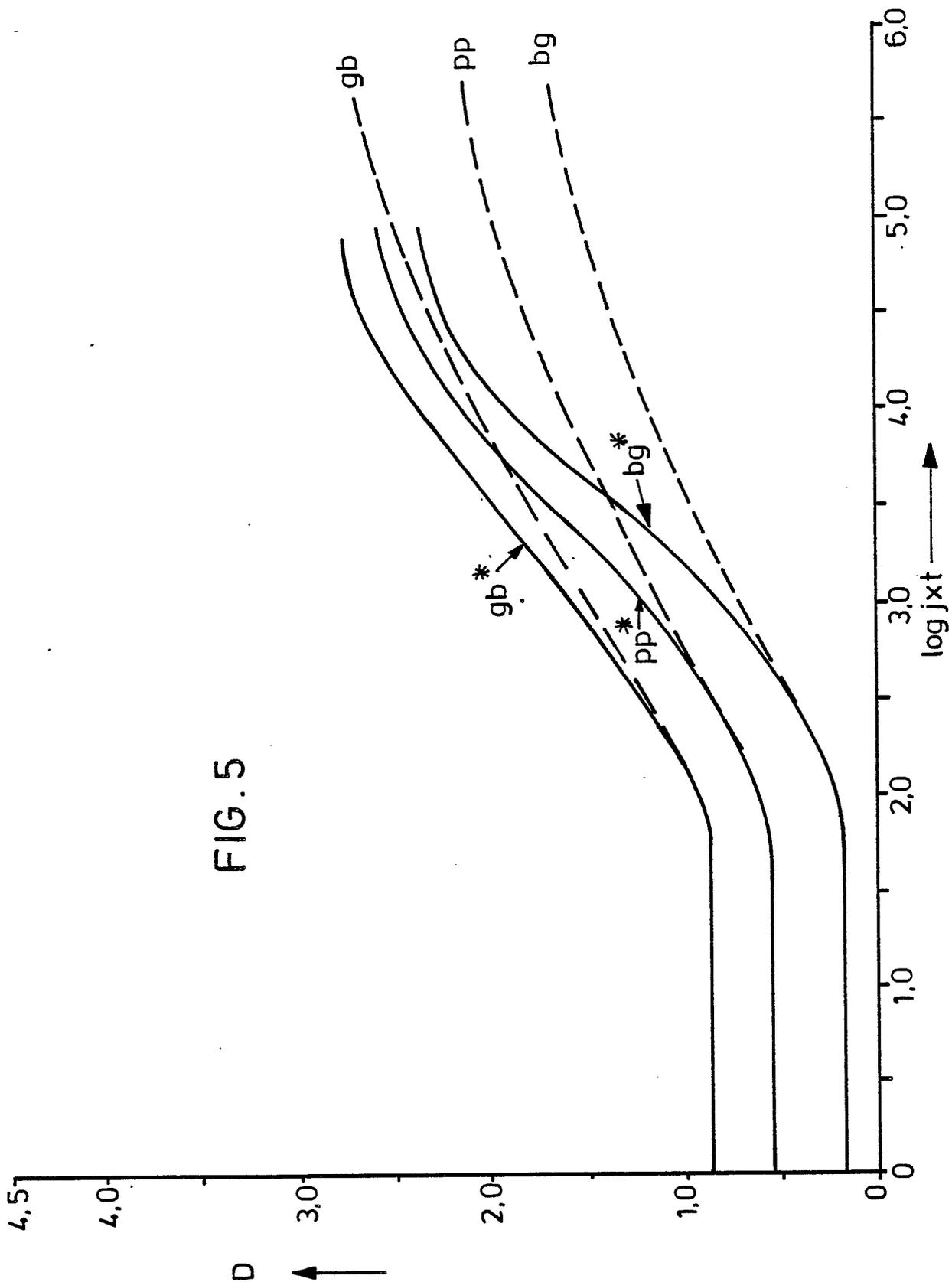


FIG. 5

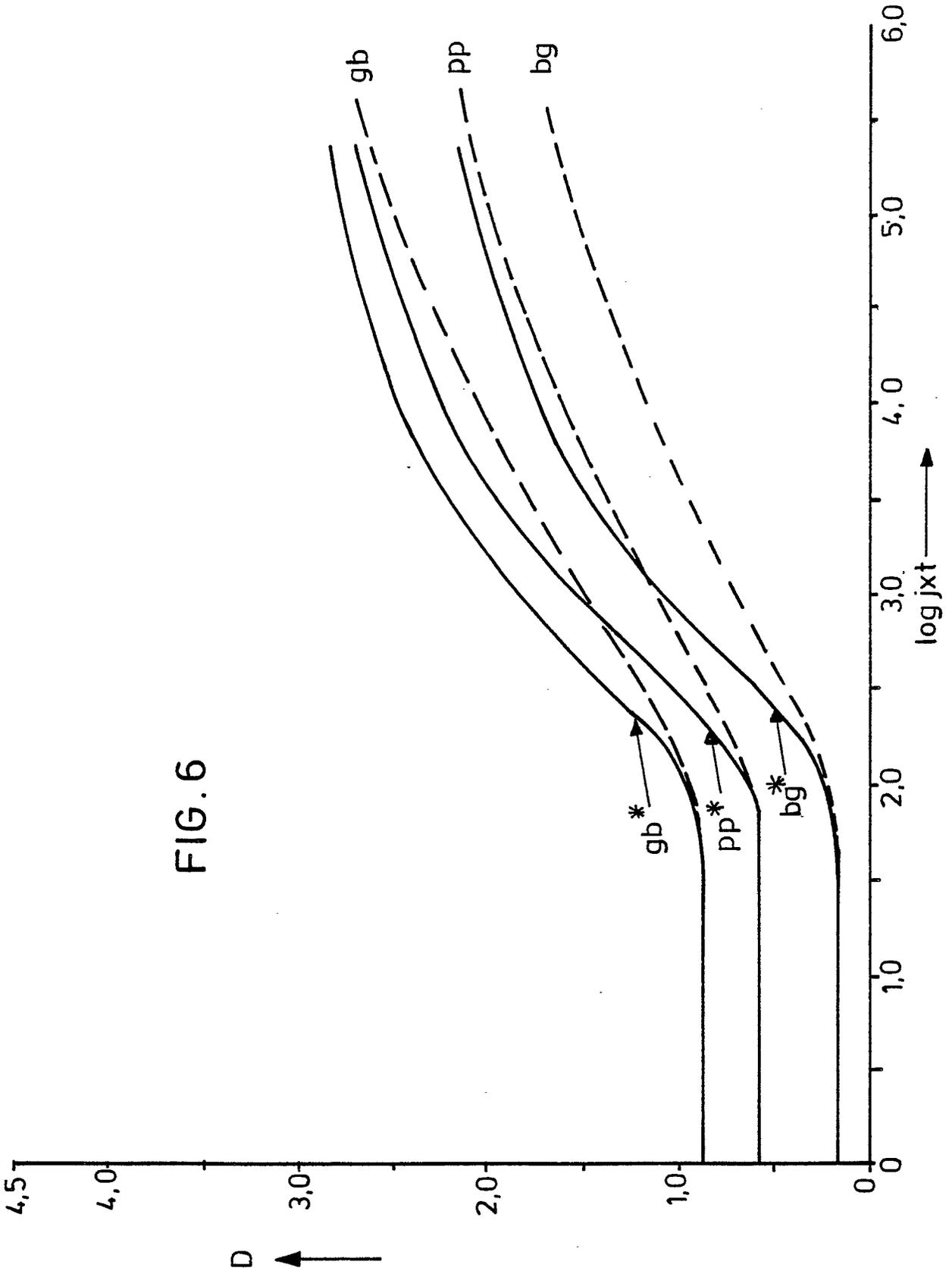


FIG. 6