

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88120894.6**

51 Int. Cl.4: **G03C 7/26 , G03C 1/12**

22 Anmeldetag: **14.12.88**

30 Priorität: **24.12.87 DE 3744004**

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**05.07.89 Patentblatt 89/27**

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

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

72 Erfinder: **Reuss, Helmut, Dr.**  
**Waldstrasse 13**  
**D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)**  
Erfinder: **Mücke, Bruno, Dr.**  
**Alte Wipperfürther Strasse 105**  
**D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)**  
Erfinder: **Kampfer, Helmut, Dr.**  
**Roggendorfstrasse 63**  
**D-5000 Köln 80(DE)**

54 **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial und Verfahren zur Herstellung einer fotografischen Silberhalogenidemulsion.**

57 Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und mindestens einer für blaues Licht empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, bei dem das Silberhalogenid der blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht mit einem Blausensibilisator vom I-Banden-Typ sensibilisiert ist und aus mindestens 95 Mol-% Silberchlorid besteht, zeichnet sich durch hohe Empfindlichkeit bei geringem Schleier aus.

**EP 0 322 648 A2**

## Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial und Verfahren zur Herstellung einer fotografischen Silberhalogenidemulsion

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und mindestens einer für blaues Licht empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und die Herstellung einer fotografischen Silberhalogenidemulsion mit großem Chloridanteil, die sich durch hohe Empfindlichkeit bei geringem Schleier auszeichnet.

5 Silberhalogenidemulsionen mit hohem Chloridanteil zeichnen sich durch schnellere Entwickelbarkeit aus und werden, obgleich sie gegenüber Bromidemulsionen eine wesentlich geringere Empfindlichkeit haben, vorzugsweise für die Herstellung von Farbnegativpapier eingesetzt, um das Verfahren zur Herstellung von Colorpapierbildern abzukürzen. Zur Verbesserung der niedrigen Empfindlichkeit kann man Silberchloridemulsionen mit besonders großen Körnern verwenden, die aber die Entwickelbarkeit wieder verlangsamen  
10 und darüber hinaus für größere Körnigkeit sorgen.

Ein anderer Weg, die Empfindlichkeit von Silberchloridemulsionen zu steigern liegt in der chemischen Reifung, beispielsweise der Schwefelreifung, der Goldreifung, der Reduktionsreifung oder einer Kombination dieser Reifungsmöglichkeiten. Zwar gelingt es auf diese Weise, die Empfindlichkeit zu steigern, jedoch resultiert ein Anstieg des Schleiers, der nicht mehr zu akzeptieren ist. Zur Überwindung dieser Nachteile ist  
15 vorgeschlagen worden, zur Verbesserung der Empfindlichkeit unter Vermeidung des Schleieranstiegs lediglich eine Schwefelreifung in der Gegenwart eines Silberhalogenidlösungsmittels durchzuführen. Die auf diese Weise erreichte Empfindlichkeitssteigerung ist jedoch gering (EP-A-72 695).

In der EP-A-80 905 wird vorgeschlagen, für Colornegativpapier Silberhalogenidemulsionen mit 90 bis 99,5 Mol-% Chlorid und 0,5 bis 10 Mol-% Bromid zu verwenden, bei denen sich das Bromid im  
20 wesentlichen oder vollständig auf der Oberfläche der Silberhalogenidkörner befindet. Zwar läßt sich mit diesen Emulsionen der sonst bei Silberchloridemulsionen beobachtete Anstieg des Schleiers verhindern, Empfindlichkeit und Geschwindigkeit der Entwickelbarkeit sind jedoch nach wie vor verbesserungsbedürftig. Weiterhin ist nachteilig, daß eine Verflachung der Gradation eintritt.

Aufgabe der Erfindung war es, Silberhalogenidemulsionen mit überwiegendem Chloridanteil bereitzustellen, die schnell entwickelbar sind, gegenüber bekannten Chlorid emulsionen eine Steigerung der  
25 Empfindlichkeit zeigen, ohne daß eine Erhöhung des Schleiers oder eine Verflachung der Gradation eintritt. Es wurde nun gefunden, daß man diese Aufgabe dadurch lösen kann, daß man die Herstellung einer chloridreichen Silberhalogenidemulsion in bestimmter Weise durchführt.

Ein Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer Silberhalogenidemulsion mit  
30 mindestens 95 Mol-% Chlorid bei dem nach der Fällung des Silberhalogenids und gegebenenfalls nach der physikalischen Reifung die Emulsion einer Schwefel-, Gold- oder kombinierten Schwefel/Gold- Reifung unterworfen, der Emulsion ein Blausensibilisator vom I-Banden-Typ, anschließend ein Stabilisator und zuletzt 0,02 bis 5 Mol-%, bezogen auf Silber, eines von Chlorid verschiedenen Halogenids oder eines Pseudohalogenids zugesetzt werden.

35 Bevorzugte Halogenide und Pseudohalogenide sind Bromid, Iodid und Rhodanid.

Geeignete Verbindungen für die Schwefelreifung sind z.B. Thiosulfate und Thioharnstoffe. Diese Verbindungen werden üblicherweise in einer Menge von  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  Mol pro Mol Silberhalogenid eingesetzt.

40 Geeignete Goldreifmittel sind z.B.  $H(AuCl_4) + KSCN$ ,  $Na_3[Au(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$  und Goldrhodanin, die vorzugsweise in einer Menge von  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  Mol/Mol Silberhalogenid eingesetzt werden.

Geeignete Stabilisatoren sind beispielsweise Azole, z.B. Benzothiazoliumsalze, Nitroindazole, Triazole, Benzotriazole und Benzimidazole (insbesondere nitro- und halogensubstituierte Verbindungen); heterocyclische Mercaptoverbindungen, z.B. Mercaptothiazole, Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptothiadiazole, Mercaptotetrazole (insbesondere 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol), und Mercaptopyrimidine;  
45 heterocyclische Mercaptoverbindungen, die wasserlösliche Gruppen enthalten, z.B. eine Carboxylgruppe oder eine Sulfongruppe; Thioketoverbindungen, z.B. Oxazolinthion; Azaindene, z.B. Tetraazaindene (insbesondere 4-Hydroxy-substituierte (1,3,3a,7)-Tetraazaindene); Benzolthiosulfonsäuren und Benzolsulfinsäuren.

Die Details derartiger Verbindungen und eine Methode zu deren Verwendung werden beispielsweise in  
50 US-PS 2 3 954 474, UP-PS 3 982 947, US-PS 4 021 248 und JP-OS 28 660/77 beschrieben.

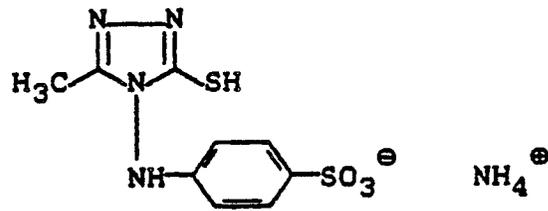
Die Stabilisatoren werden insbesondere in einer Menge von  $10^{-3}$  bis  $10^{-6}$  Mol/Mol Silberhalogenid eingesetzt.

Beispiele derartiger Verbindungen sind:

## Stabilisator 1

5

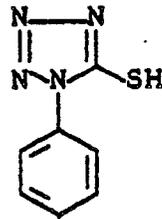
10



## Stabilisator 2

15

20



25

30

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war die Schaffung des eingangs genannten fotografischen Aufzeichnungsmaterials, bei dem insbesondere die blauempfindliche Schicht in ihrer Empfindlichkeit gesteigert ist. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Silberhalogenid der blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht mit einem Blausensibilisator vom I-Banden-Typ sensibilisiert wird und aus mindestens 95 Mol-% Silberchlorid besteht. Bevorzugt ist ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial, dessen Silberhalogenid der blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlich ist.

Das Silberhalogenid der blauempfindlichen Schicht besteht vorzugsweise aus 98 bis 100 Mol-% Chlorid, 0 bis 2 Mol-% Bromid und 0 bis 1 Mol-% Iodid.

35

Vorzugsweise enthält das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial außer der mindestens einen blauempfindlichen Schicht mindestens eine rotempfindliche und mindestens eine grünempfindliche Schicht, wobei bevorzugt die blauempfindliche Schicht dem Schichtträger näher angeordnet ist als irgendeine andere lichtempfindliche Schicht. Der Träger ist insbesondere opak, vorzugsweise beidseitig mit Polyethylen beschichtetes Papier.

40

Die Silberhalogenide der grün- und rotempfindlichen Schicht enthalten vorzugsweise ebenfalls wenigstens 95 Mol-% Chlorid, insbesondere 98 bis 100 Mol-% Chlorid, 0 bis 2 Mol-% Bromid und 0 bis 1 Mol-% Iodid.

45

Spektrale I-Banden-Sensibilisatoren sind bekannt. Es sind Verbindungen, die in Silberhalogenidemulsionen eine um 25 bis 50 nm gegenüber der M-Bande nach längeren Wellenlängen verschobene Absorptionsbande zeigen (I-Bande, s. DE-A-2 156 129). Sie lassen sich durch entsprechende Vorversuche leicht identifizieren, jedoch in der Regel nicht durch eine gemeinsame allgemeine Formel darstellen.

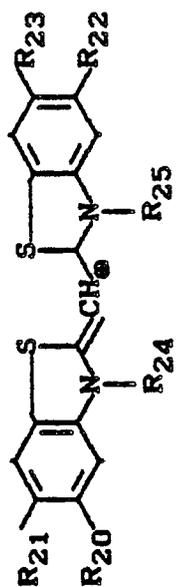
Die I-Banden-Blausensibilisatoren werden insbesondere in einer Menge von  $10^{-3}$  bis  $10^{-6}$  Mol/Mol Silberhalogenid eingesetzt.

Geeignete Verbindungen sind nachfolgend dargestellt:

50

55

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55



Sensibili- sator Nr.	R20	R21	R22	R23	R24	R25	I-Bande [nm]
1	C1	H	C1	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>e</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>e</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>⊕</sup>	470
2	C1	H	C1	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>e</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>e</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>⊕</sup>	470
3	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> <sup>e</sup>	460
4	CH <sub>3</sub> O	H	CH <sub>3</sub> O	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>e</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>e</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>⊕</sup>	473
5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>e</sup>	480
6	CH <sub>3</sub> O	H	C1	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )SO <sub>3</sub> <sup>e</sup>	475
7	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>e</sup>	465
8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>e</sup>	465

5

10

15

20

25

30

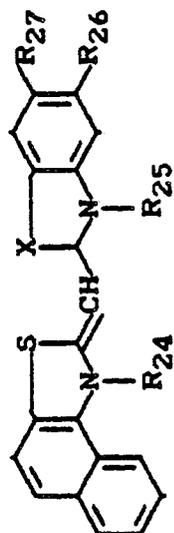
35

40

45

50

55



Nr.	X	R26	R27	R24	R25	I-Bande [nm]
9	S	H	H	$(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^e$	$(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^e (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^e$	482
10	S	H	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	$(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^e$	482
11	S	H	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3^e$	483
12	S	$\text{CH}_3\text{O}$	H	$(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^e$	$\text{C}_2\text{H}_5$	488
13	S	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{O}$	$(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^e$	$\text{C}_2\text{H}_5$	494
14	S	Cl	H	$(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^e$	$(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	482
15	Se	$\text{CH}_3\text{O}$	H	$(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^e$	$(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na}$	490
16	Se	$\text{CH}_3\text{O}$	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	$(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^e$	490

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

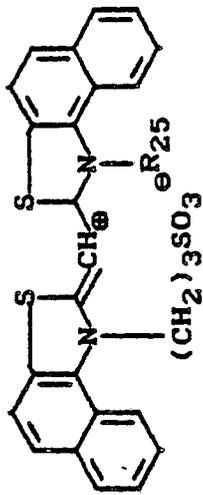
I-Bande  
[nm]

495

495

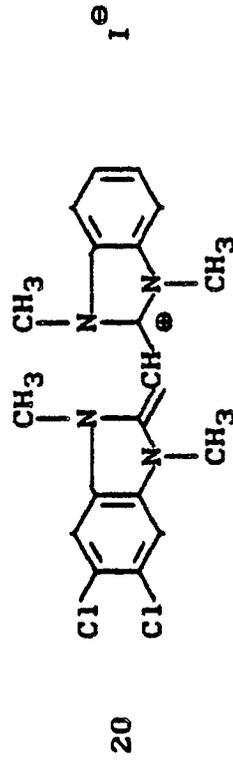
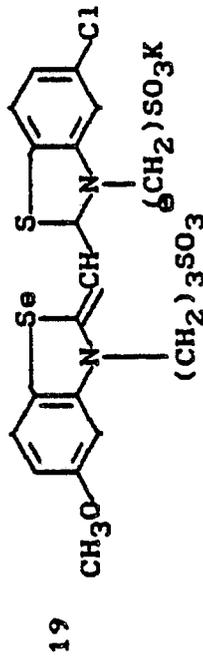
480

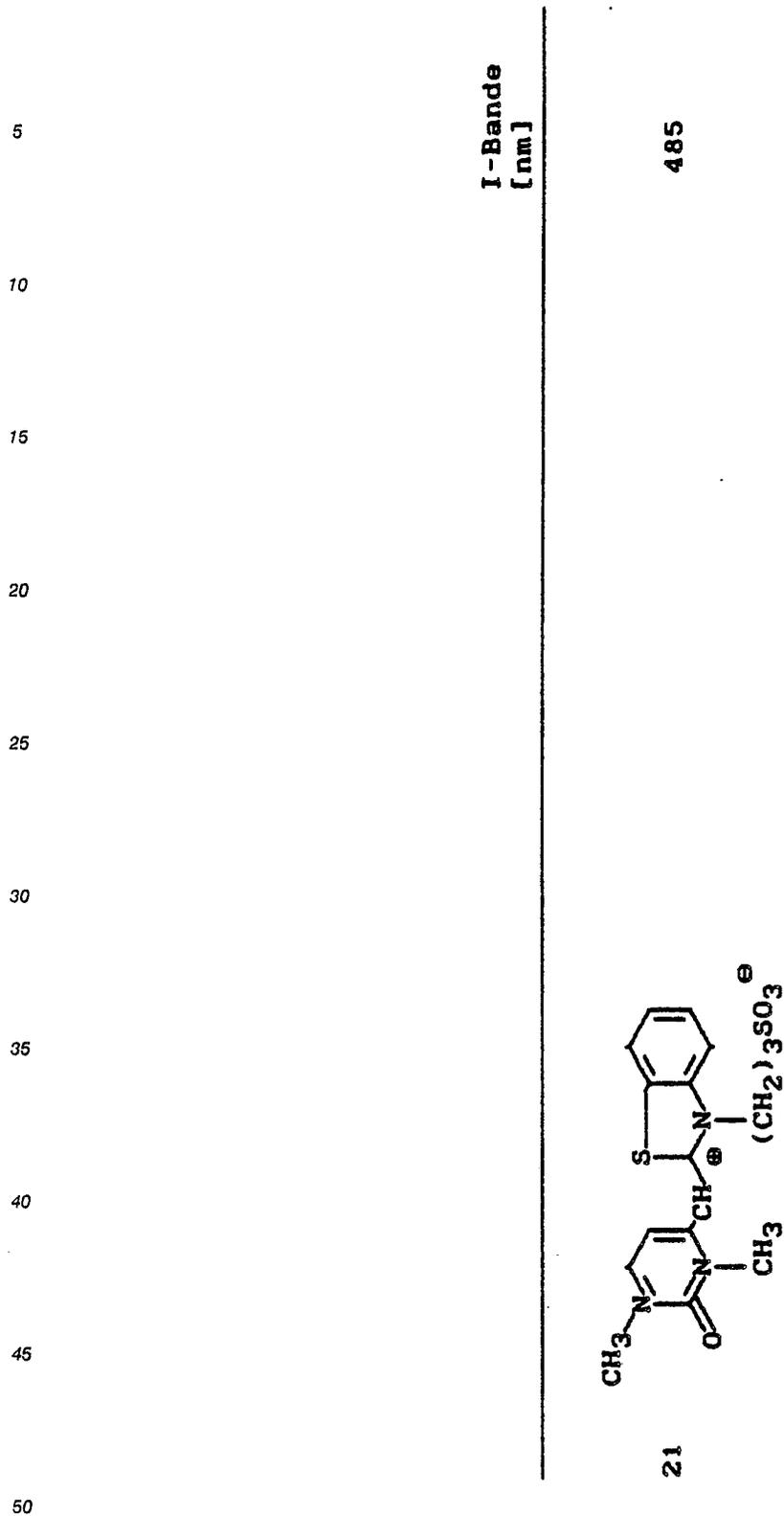
440



17 R<sub>25</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

18 R<sub>25</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>e</sup> (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NH





Wesentliche Bestandteile der wenigstens einen blau empfindlichen Schicht sind Bindemittel und Silberhalogenidkörnchen.

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.

5 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.

10 Die vorzugsweise verwendete Gelatine kann durch sauren oder alkalischen Aufschluß erhalten 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.

15 Bei den Silberhalogenidkörnchen 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 größer als 5:1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes.

20 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. Homo disperse Korngrößenverteilung bedeutet, daß 95 % der Körner nicht mehr als ± 30% von der mittleren Korngröße abweichen. Die 25 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.

30 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.

35 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 40 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 45 auch durch physikalische Reifung (Ostwaldreifung), in Gegenwart von überschüssigem Halogenid und/oder Silberhalogenidkomplexierungsmitteln 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.

50 Während der Fällung und/oder der physikalischen Reifung der Silberhalogenidkörner können auch Salze oder Komplexe von Metallen, wie Cd, Zn, Pb, Tl, 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.

55 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 Silberhalogenidemulsion wird im allgemeinen einer chemischen Sensibilisierung unter definierten Bedingungen - pH, pAg, Temperatur, Gelatine-, Silberhalogenid- und Sensibilisatorkonzentration - bis zum

Erreichen des Empfindlichkeits- und Schleieroptimums unterworfen. Die Verfahrensweise ist z.B. bei H. Frieser "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden" Seite 675-734, Akademische Verlagsgesellschaft (1968) beschrieben.

Dabei kann die chemische Sensibilisierung zusätzlich zur vorstehend beschriebenen Schwefel- und/oder Goldreifung unter Zusatz von Verbindungen von, Selen, Tellur und/oder Verbindungen der Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems (z.B. Platin, Palladium, Iridium) erfolgen, weiterhin können Thiocyanatverbindungen, oberflächenaktive Verbindungen, wie Thioether, heterocyclische Stickstoffverbindungen (z.B. Imidazole, Azaindene) oder auch spektrale Sensibilisatoren (beschrieben z.B. bei F. Hamer "The Cyanine Dyes and Related Compounds", 1964, bzw. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 18, S. 431 ff. und Research Disclosure Nr. 17643, Abschnitt III) zugegeben werden. Zusätzlich kann eine Reduktionssensibilisierung unter Zugabe von Reduktionsmitteln (Zinn-II-Salze, Amine, Hydrazinderivate, Aminoborane, Silane, Formamidin sulfinsäure) durch Wasserstoff, durch niedrigen pAg (z.B. kleiner 5) und/oder hohen pH (z.B. über 8) durchgeführt werden.

Die blauempfindlichen Emulsionen werden vorzugsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren chemisch sensibilisiert. Die andersfarbig sensibilisierten Emulsionen können auch nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gereift werden.

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 Heterocyclen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, (subst.) Benzotriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyclen, 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. Die blauempfindliche Schicht ist selbstverständlich in der erfindungsgemäßen Weise sensibilisiert.

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 von 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  $\alpha$ -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 Farbwickleroxidationsprodukten 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 Farbwickleroxidationsprodukten 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 Entwicklungsinhibitor 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 Farbwickleroxidationsprodukten 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 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 geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmittels hängt von der jeweiligen Löslichkeit der Verbindung ab.

Methoden zum Einbringen von in Wasser im wesentlichen unlöslichen Verbindungen durch Malverfahren 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 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-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 verwendet 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 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 Ent-

wickleroxidationsprodukten 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 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 Farbweidergabe 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), 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 Ultraviolettabsorbentien 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  $\mu\text{m}$ . Die Abstandshalter sind wasserunlöslich und können alkalionlöslich 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.

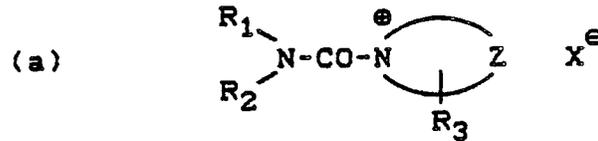
Die Bindemittel des erfindungsgemäßen Materials, insbesondere wenn als Bindemittel Gelatine eingesetzt wird, werden mit geeigneten Härten gehärtet, beispielsweise mit Härtern des Epoxidtyps, des Ethylenimintyps, des Acryloyltyps oder des Vinylsulfontyps. Ebenso eignen sich Härter der Diazin-, Triazin- 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 Beugß, 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. Sci. Eng. 8 (1964), 275; PhotogrSci. 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

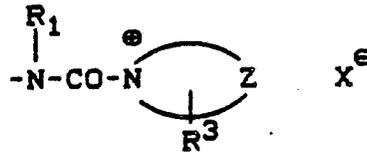


5

worin

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

70 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



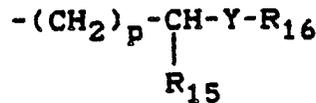
15

20 verknüpft ist, oder

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> oder

25



30

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

R<sub>4</sub>, R<sub>5</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>,

35

R<sub>8</sub> -COR<sub>10</sub>

R<sub>10</sub> NR<sub>11</sub>R<sub>12</sub>

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,

40

R<sub>15</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

n eine Zahl 0 bis 3

p eine Zahl 2 bis 3 und

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

45

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, 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

50

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

55



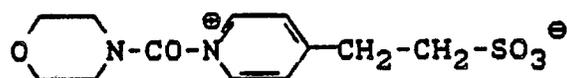
Teil 6 wurde wie Teil 5 stabilisiert, anschließend wurden 0,5 mol-% einer KBr-Lösung bezogen auf Gesamtsilber zugesetzt

Teil 7 wurde wie Teil 5 stabilisiert, anschließend wurden 0,5 mol-% einer KBr-Lösung und 0,1 Mol-% einer KJ-Lösung bezogen auf Gesamtsilber zugesetzt.

5 Teil 8 wurde mit 0,5 Mol-% einer KBr-Lösung bezogen auf Gesamtsilber versetzt und anschließend gemäß Teil 5 stabilisiert.

Die Emulsionen Teil 1-4 aus Beispiel 1 und die Emulsionen Teil 5-8 aus Beispiel 2 wurden mit 0,95 g Gelbkuppler Y-1 (s. Beispiel 3) pro 0,65 g AgNO<sub>3</sub> versetzt und auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichteten Papier vergossen. Darauf wurde eine Gelatineschicht, die 5 Gew.-% des Härtungsmittels

15



enthält, gegossen. Der Silberauftrag betrug 0,65 g AgNO<sub>3</sub>/m<sup>2</sup>. Der Auftrag der Härtungsschicht 1 g Gelatine/m<sup>2</sup>.

20 Die Schichten wurden getrocknet, bildmäßig belichtet und in dem Ektacolor RA4-Kurzprozeß mit Ektacolor RA-4-Chemikalien verarbeitet.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 festgehalten.

In Beispiel 1 wird gezeigt, daß die Empfindlichkeit durch Zugabe von Au zur chemischen Reifung erhöht wird. Der Schleier steigt hierbei sowohl frisch, vor allem auch nach Heizschranklagerung (3 Tage 54 °C) deutlich an.

25 Eine enorme Empfindlichkeitssteigerung der blausensibilisierten Chlorsilberemulsion wird durch die Zugabe von KBr erreicht. Zur Erzielung optimaler Ergebnisse ist es von entscheidender Bedeutung in welcher Reihenfolge das Kaliumbromid zugegeben wird. Nur die Zugabe nach dem Stabilisator sichert einen niedrigen Schleier und eine steile Gradation.

30 In Beispiel 2 wird gezeigt, daß Chlorbromsilberemulsionen, die das Bromid im Inneren des Kristalls enthalten ohne nachträgliche Zugabe eines von Chlorid verschiedenen Halogenids eine sehr niedrige Empfindlichkeit besitzen. Auch hier sind optimale Ergebnisse nur zu erreichen, wenn Bromid bzw. Bromid und Jodid nach dem Stabilisator zugegeben werden.

35

Tabelle 1

	E <sub>rel.</sub>	D <sub>min</sub>		Gamma		D <sub>max</sub>
		frisch	gelagert	1	2	
1	100	0,120	0,135	2,20	3,52	2,75
2	150	0,160	0,270	2,00	5,20	2,77
3	225	0,175	0,190	1,43	3,24	2,80
4	263	0,130	0,145	1,87	4,15	2,70

45

Tabelle 2

	E <sub>rel.</sub>	D <sub>min</sub>		Gamma		D <sub>max</sub>
		frisch	gelagert	1	2	
5	100	0,124	0,152	1,67	3,72	2,68
6	240	0,111	0,127	1,94	3,85	2,81
7	263	0,137	0,170	1,81	4,89	2,56
8	202	0,142	0,158	1,52	3,10	2,75

55

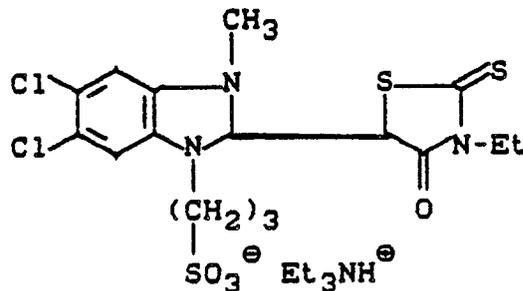
Gamma 1 ist dabei die Steigung der Geraden zwischen Dichte 0,2 und 0,8 über Schleier; Gamma 2 die

Steigung der Geraden zwischen Dichte 0,8 und 1,6 über Schleier im D/loglt-Diagramm.

### Blausensibilisator 22

5

10



15

### Beispiel 3

20

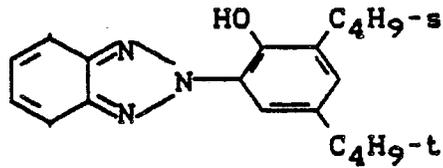
Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger auf beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m<sup>2</sup>. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO<sub>3</sub> angegeben.

25

#### Schichtaufbau 1:

1. Schicht (Substratschicht):
  - 30 0,2 g Gelatine
2. Schicht (blauempfindliche Schicht):
  - blauempfindliche Silberhalogenidemulsion Beispiel 1, Teil 2 mit 0,63 g AgNO<sub>3</sub>
  - 1,38 g Gelatine
  - 0,95 g Gelbkuppler Y-1
  - 35 0,2 g Weißkuppler W-1
  - 0,29 g Trikresylphosphat (TKP)
3. Schicht (Schutzschicht)
  - 1,1 g Gelatine
  - 0,06 g 2,5-Dioctylhydrochinon
  - 40 0,06 g Dibutylphthalat (DBP)
4. Schicht (grünempfindliche Schicht)
  - grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,6 μm) aus 0,45 g AgNO<sub>3</sub> mit
  - 1,08 g Gelatine
  - 45 0,41 g Purpurkuppler M-1
  - 0,16 g α-(3-t-Butyl-4-hydroxyphenoxy)-myristinsäureethylester
  - 0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon
  - 0,34 g DBP
  - 0,04 g TKP
5. Schicht (UV-Schutzschicht)
  - 50 1,15 g Gelatine
  - 0,6 g UV-Absorber der Formel

55



5

0,045 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,04 g TKP

10 6. Schicht (rotempfindliche Schicht)

rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5  $\mu\text{m}$ ) aus 0,3 g  $\text{AgNO}_3$  mit

0,75 g Gelatine

0,36 g Blaugrünkuppler C-1

15 0,36 g TKP

7. Schicht (UV-Schutzschicht)

0,35 g Gelatine

0,15 g UV-Absorber gemäß 5. Schicht

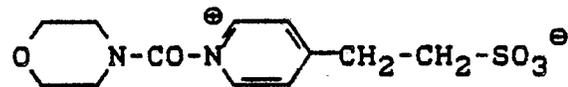
0,2 g TKP

20 8. Schicht (Schutzschicht)

0,9 g Gelatine

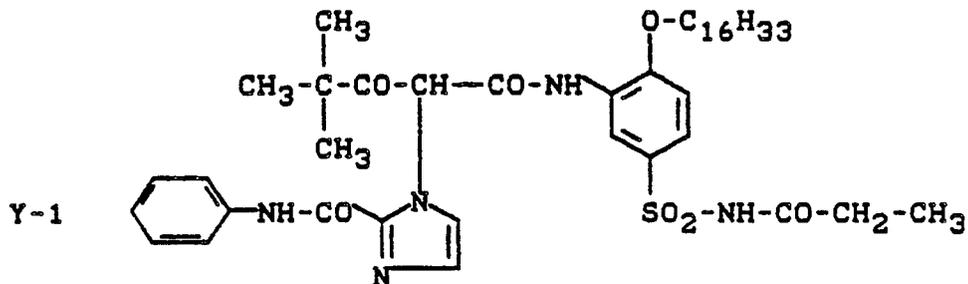
0,3 g Härtungsmittel H-15 der folgenden Formel

25



Formeln der verwendeten Kuppler:

30



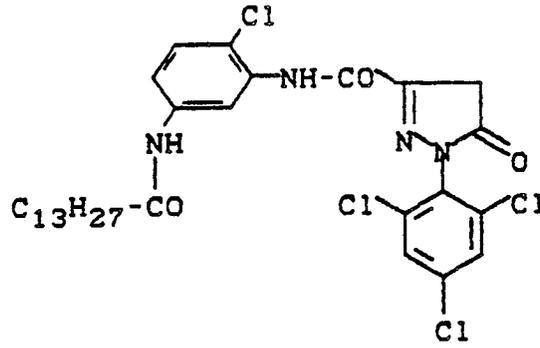
40

45

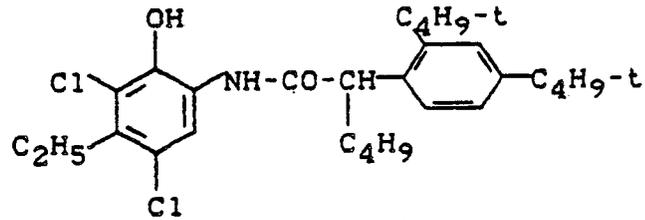
50

55

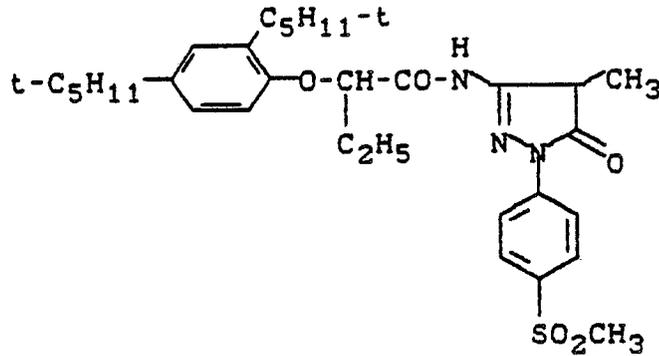
M-1



C-1



W-1



Schichtaufbau 2:

40 wie Schichtaufbau 1, jedoch mit der blauempfindlichen Silberhalogenidemulsion Beispiel 1, Teil 3.

Schichtaufbau 3:

45 wie Schichtaufbau 1, jedoch mit der blauempfindlichen Silberhalogenidemulsion Beispiel 1, Teil 4.

Die Schichtaufbauten wurden hinter einem Blaufilter belichtet und in dem Schnellverarbeitungsprozeß Ektacolor RA4 verarbeitet.

50 Die folgende Tabelle zeigt die Vorteile der erfindungsgemäßen Emulsion in der blauempfindlichen Schicht des Schichtaufbaus 3.

55

Schichtaufbau	Emulsion	log J <sup>0</sup> t	D <sub>min</sub>	Gamma	
				1	2
1	Bsp. 1 Teil 2	1,42	0,245	1,79	3,40
2	Bsp. 1 Teil 3	1,71	0,175	1,55	2,45
3	Bsp. 1 Teil 4	1,88	0,116	1,93	3,33

5

10

### Ansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und mindestens einer für blaues Licht empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß das Silberhalogenid der blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht mit einem Blausensibilisator vom I-Banden-Typ sensibilisiert ist und aus mindestens 95 Mol-% Silberchlorid besteht.

2. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht 0,02 bis 5 Mol-%, bezogen auf Silber, eines von Chlorid verschiedenen Halogenids, eines Pseudohalogenids oder beliebiger Mischungen von von Chlorid verschiedenen Halogeniden und von Pseudohalogeniden enthält.

3. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht 0,02 bis 5 Mol-%, bezogen auf Silber, Bromid, Iodid oder Rhodanid oder beliebigen Mischungen von Bromid, Iodid und Rhodanid enthält.

4. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 mit mindestens einer blau-, mindestens einer grün- und mindestens einer rottempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht.

5. Farbfotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtträger opak ist.

6. Farbfotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine blauempfindliche Schicht dem Schichtträger näher angeordnet ist als irgend eine andere lichtempfindliche Schicht.

7. Farbfotografisches Material nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der opake Schichtträger ein beidseitig mit Polyethylen beschichtetes Papier ist.

8. Farbfotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsion der blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht nach einem Verfahren erhältlich ist, bei dem nach der Fällung des Silberhalogenids mit wenigstens 95 Mol-% Chlorid und gegebenenfalls der physikalischen Reifung die Emulsion einer Schwefel-, Gold- oder kombinierten Schwefel/Gold-Reifung unterworfen, der Emulsion ein Blausensibilisator von I-Banden-Typ, anschließend ein Stabilisator und zuletzt 0,02 bis 5 Mol-%, bezogen auf Silber, eines von Chlorid verschiedenen Halogenids oder eines Pseudohalogenids zugesetzt werden.

9. Verfahren zur Herstellung einer Silberhalogenidemulsion mit mindestens 95 Mol-% Chlorid, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Fällung des Silberhalogenids und gegebenenfalls nach der physikalischen Reifung die Emulsion einer Schwefel-, Gold- oder kombinierten Schwefel/Gold-Reifung unterworfen, der Emulsion ein Blausensibilisator vom I-Banden-Typ, anschließend ein Stabilisator und zuletzt 0,02 bis 5 Mol-%, bezogen auf Silber, eines von Chlorid verschiedenen Halogenids oder eines Pseudohalogenids zugesetzt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Pseudohalogenide und von Chlorid verschiedenen Halogenide Bromid, Iodid und Rhodanid eingesetzt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Schwefelreifung Thiosulfate oder Thioharnstoffe eingesetzt werden.

12. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel der Schwefelreifung in einer Menge von  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  Mol pro Mol Silberhalogenid eingesetzt werden.

55