

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 329 016**A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89102221.2

(51) Int. Cl.⁴: **G03C 7/26** , **G03C 7/32** ,
G03C 7/30

(22) Anmeldetag: 09.02.89

(30) Priorität: 19.02.88 DE 3805173

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.08.89 Patentblatt 89/34(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: Agfa-Gevaert AG

D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: Matejec, Reinhart, Dr.
Hegelstrasse 25

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: Hübner, Dirk, Dr.

Andreas-Gryphius-Strasse 11

D-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: Moll, Franz, Dr.

Euckenstrasse 5

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: Odenwälder, Heinrich, Dr.

Am Arenzberg 37

D-5090 Leverkusen 3(DE)

Erfinder: Wolff, Erich, Dr.

Balkhauser Weg 6

D-5650 Solingen(DE)

(54) **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

(57) Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial aus einem Träger und mindestens einer auf dem Träger aufgetragenen Silberhalogenidemulsionsschicht, dem mindestens ein Farbkuppler mit einer Kupplungsgeschwindigkeitskonstante bei pH = 10,2 und 38 °C von $\geq 10^4$ [l/Mol·sec] und mindestens ein DIR-Kuppler mit einer Kupplungsgeschwindigkeitskonstante bei pH = 10,2 und 38 °C von $\geq 10^4$ [l/Mol·sec] zugeordnet ist, und bei dem eine Silberhalogenidemulsion verwendet wird, die mit den vorstehend genannten Farb- und DIR-Kupplern bei 38 °C in einem Farentwickler der folgenden Zusammensetzung

Natriumtripolyphosphat	2,0 g
Natriumsulfit (wasserfrei)	2,0 g
Natriumhydrogencarbonat	8,0 g
Kalium- oder Natriumhydrogensulfat	7,0 g
Kaliumbromid	1,8 g
Kalium- oder Natriumcarbonat (wasserfrei)	30,0 g
Hydroxylaminsulfat	3,0 g
N'-Ethyl-N'-(2-hydroxyethyl)-3-methyl-1,4-phenylendiammoniumsulfat (Monohydrat)	2,6 g
Wasser, um auf 1000 ml aufzufüllen	
pH = 10,2	

eine relative Maximalfarbdichte =

EP 0 329 016 A2

$$\frac{\text{maximale Farbdichte bei 65 sec Entwicklungszeit}}{\text{maximale Farbdichte bei 195sec Entwicklungszeit}} \cdot 100 [\%]$$

von mindestens 50 % liefert, zeigt eine geringe Schwankungsbreite in Bezug auf sensitometrische Daten (Empfindlichkeit, Gradation und Schleier) bei Schwankungen der Verarbeitungsbedingungen.

Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, dessen sensiometrische Daten (z.B.: Empfindlichkeit, Gradation und Schleier) durch Schwankungen der Verarbeitungsbedingungen (z.B.: Dauer, Temperatur, pH-Wert des Entwicklers, Konzentration des Entwicklers etc.) wesentlich weniger beeinflusst werden als herkömmliches Material.

- 5 Es ist bekannt, daß im Entwicklungsprozeß von farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien (z.B.: Color-Negativ/Positiv-Prozeß) die Gleichmäßigkeit der Farbwiedergabe sehr stark von der Gleichmäßigkeit der Verarbeitung abhängt. Schon geringe Schwankungen in der Verarbeitungszeit und in der Zusammensetzung der Verarbeitungsbäder, insbesondere der Farentwicklerlösung, wie sie durch unterschiedlich gute oder unregelmäßige Regenerierung vorkommen, können besonders bei verkürzten Verarbeitungszeiten zu
- 10 unkontrollierbaren Abweichungen in der Farbwiedergabe führen. (Siehe Handbuch für Fotofinisher Agfa-Gevaert, Leverkusen, 1985).

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial zu entwickeln, daß bei sehr guter und konstanter Farbwiedergabe wenig anfällig gegenüber Schwankungen während der Verarbeitung ist, insbesondere im Hinblick auf kürzere Prozeßzeiten.

- 15 Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial aus einem Träger und mindestens einer auf dem Träger aufgetragenen Silberhalogenidemulsionsschicht, der mindestens ein Farbkuppler mit einer Kupplungsgeschwindigkeitskonstante bei pH = 10,2 und 38° C von $\geq 10^4$ [l/Mol·sec] und mindestens ein DIR-Kuppler mit einer Kupplungsgeschwindigkeitskonstante bei pH = 10,2 und 38° C von $\geq 10^4$ [l/Mol·sec] zugeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß eine Silberhalogenidemulsion verwendet
- 20 wird, die mit den vorstehend genannten Farb- und DIR-Kupplern bei 38° C in einem Farentwickler der folgenden Zusammensetzung

25	Natriumtripolyphosphat	2,0 g
	Natriumsulfit (wasserfrei)	2,0 g
	Natriumhydrogencarbonat	8,0 g
	Kalium- oder Natriumhydrogensulfat	7,0 g
	Kaliumbromid	1,8 g
	Kalium- oder Natriumcarbonat (wasserfrei)	30,0 g
30	Hydroxylaminsulfat	3,0 g
	N'-Ethyl-N'-(2-hydroxyethyl)-3-methyl-1,4-phenyldiammoniumsulfat (Monohydrat)	2,6 g
	Wasser, um auf 1000 ml aufzufüllen	
	pH = 10,2	

- 35 eine relative Maximalfarbdichte =

$$40 \quad \frac{\text{maximale Farbdichte bei 65 sec Entwicklungszeit}}{\text{maximale Farbdichte bei 195sec Entwicklungszeit}} \cdot 100 [\%]$$

von mindestens 50 % liefert.

Vorzugsweise soll die relative Maximalfarbdichte 70 % betragen.

- 45 Die in dem erfindungsgemäßen Material eingesetzten Silberhalogenidemulsionen müssen daher sehr schnell entwickeln.

- Bei einer Farentwicklungszeit von 195 sec im Standardprozeß werden für das erfindungsgemäße Material alle diejenigen Silberhalogenidemulsionen als schnell genug entwickelnd verstanden, die bei einer verkürzten Farentwicklungszeit von 65 sec in Verbindung mit den erfindungsgemäßen Kupplern und DIR-
- 50 Kupplern eine relative Maximaldichte von mindestens 50 % bewirken.

Die vom DIR-Kuppler abgespaltenen Inhibitoren sollen vorzugsweise eine Diffusibilität von $\geq 0,4$ besitzen.

Die Diffusibilität gilt als Maß für die vom Inhibitor nach der beim Kupplungsprozeß des DIR-Kupplers erfolgten Abspaltung innerhalb der Emulsionsschichten zurückgelegten Wegstrecke, auf der er seine inhibitorische Wirkung entfaltet.

Die in der vorliegenden Erfindung benutzte Methode zur Messung der Diffusibilität ist in EP-A-101 621 beschrieben.

Das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial enthält insbesondere wenigstens eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Gelbkuppler zugeordnet ist, wenigstens eine grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Purpurkuppler zugeordnet ist und wenigstens eine rot-empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Blaugrünkuppler zugeordnet ist, wobei vorzugsweise für jeden Spektralbereich wenigstens eine Schicht den erfindungsgemäßen Bedingungen entspricht.

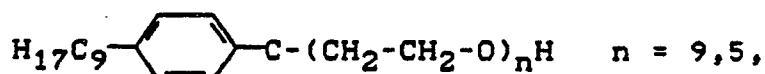
Die Farbkuppler der höher empfindlichen Teilschichten haben vorzugsweise eine noch höhere Kuppelungsgeschwindigkeitskonstante als die der niedriger empfindlichen Teilschichten (vgl. hierzu DE-OS-1 958 709).

Zur Erzielung der gewünschten Gradation können in den Teilschichten des erfindungsgemäßen Materials auch Abmischungen von mehreren schnell entwickelnden Emulsionen und/oder Abmischungen von mehreren schnell kuppelnden Farbkupplern und/oder Abmischungen von mehreren schnell kuppelnden DIR-Kupplern, deren Inhibitoren hohe Diffusibilität aufweisen, verwendet werden.

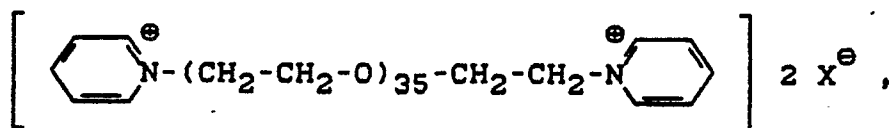
Zur Beschleunigung der Entwicklung ist es auch vorteilhaft, dem erfindungsgemäßen Material Entwicklungsbeschleuniger, Entwicklungshilfsmittel und/oder Quellbeschleuniger zuzusetzen. Eine Übersicht über solche Zusätze zeigt die folgende Tabelle, ohne daß solche Zusätze auf diese Stoffe beschränkt sein soll.

Als Entwicklungshilfsmittel dient z.B. 1-Phenyl-3-pyrazolon. Entwicklungsbeschleuniger sind beispielsweise Substanzen der folgenden Stoffklassen:

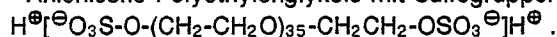
- Quarternäre Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumsalze,
- neutrale Polyethylenglykole mit einem Ether-, Ester- oder Amidrest



- Kationische Polyethylenglykole mit 2 Pyridiniumresten an den Enden



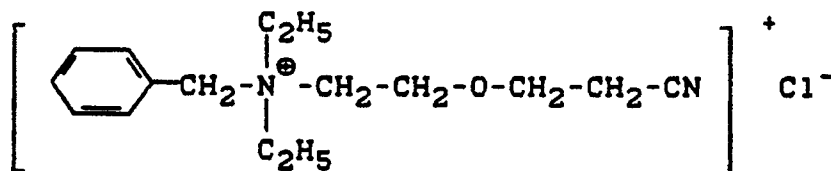
- Anionische Polyethylenglykole mit Sulfogruppen an den Enden z.B.



Entwicklungsbeschleunigung wird auch durch Amine wie p-Chlorbenzylamin, α -(p-Chlorphenyl)-ethylamin, p-Nitrobenzylamin, β -Phenoxyethylamin, β -4-Bromphenoxyethylamin, γ -4-Chlorphenoxypropylamin oder 2-Aminomethylthiophen, Furfurylamin, 5-Aminomethyl-1-methyl-4-imidazolium erreicht. Weiterhin können auch Thioether als Entwicklungsbeschleuniger verwendet werden.

Aus der Vielzahl der möglichen Entwicklungsbeschleuniger seien hier folgende Beispiele angeführt:

E 1



E 2 Laurylpyridinium-p-toluolsulfonat

E 3 3.6-Thiaoctan-1.8-diol

Als Quellungsbeschleuniger sind beispielsweise geeignet:

Harnstoff und dessen Derivate, Phenole und deren Derivate, z.B. Resorzin, Salicylsäure. Weiterhin können der Schicht Verbindungen wie Polyacrylamide, Dextrine, Dextrans, polymere N-Vinylactame, Polysaccharide, Polyvinylalkohole, Copolymere aus Acrylsäuren und Acrylamiden, Polyvinylpyrrolidon und dessen Derivate, Polymere aus ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit Acrylsäure, Maleinsäure, Vinylacetat

und Styrol beigefügt werden.

Herstellung der Silberhalogenidemulsionen

5

Die erfindungsgemäßen Silberhalogenidemulsionen können z.B. durch Einfacheinlauf, Doppeleinlauf, kontinuierliche Fällung, beschleunigte Fällung oder unterbrochene Fällung in Gegenwart eines hydrophilen Kolloids, z.B. Gelatine, die auch modifiziert, z.B. durch Umsetzung mit Phthalsäureanhydrid, oder im Molgewicht verändert oder auch oxidiert sein kann, hergestellt werden (P. Glafkides, Chimie et Physique Photographiques, P. Montel Paris (1967); G.F. Duffin Photographic Emulsion Chemistry, The Focal Press London (1966); Research Disclosure (1983) Nr. 225, 22534). Desweiteren kann die Methode der Ultrafiltration zur Abtrennung der bei der Silberhalogenidfällung frei werdenden Alkalinitrate in Anwendung gebracht werden. Es ist ebenfalls möglich synthetische Polymere zu verwenden. Es können bei der Herstellung der Emulsionen Verbindungen verwendet werden, die das Wachstum der Silberhalogenidkristalle beeinflussen, sogenannte growth modifier. Weiter können als Dotierungssubstanzen Metallverbindungen verwendet werden. Bei der Fällung des Silberhalogenids können auch optische Sensibilisatoren, Densibilisatoren oder Elektronenakzeptoren anwesend sein.

Die Fällung des Silberhalogenids kann bei pH-Werten zwischen 2-8 erfolgen. Die pAg-Werte können im Bereich zwischen 6 und 10 liegen. Diese Werte können sich kontinuierlich während des Fällvorganges verändern; sie können aber auch während der Fällung konstant gehalten werden.

Die verwendeten Halogenide können aus Silberbromid, Silberbromidchlorid, Silberbromidiodid und Silberchloridbromidiodid bestehen, wobei der Gesamtiodidgehalt <15 Mol-%, vorzugsweise <10 Mol-% beträgt und abhängig von der Art des Entwicklers, z.B. dem Gehalt des Entwicklers an Silberhalogenidlösungsmittel ist, sowie der Lage der Emulsion im Schichtverband. Z.B. mag der Iodidgehalt der untersten Schicht geringer als derjenige der obersten Schicht sein.

Die Silberhalogenide können aus regulären Kristallen, z.B. Kuben oder Oktaeder oder Tetradekaeder bestehen. Es können jedoch auch Zwillingkristalle in tafelförmiger Form mit einem Aspektverhältnis von 3:1 bis 30:1 oder mehr, verwendet werden.

Die Kristalle, sowohl die regulären Kristalle, wie auch die tafelförmigen Kristalle, können eine Schichtstruktur aufweisen, wobei die Halogenidzusammensetzung der einzelnen Schichten unterschiedlich ist.

Die Schichtstrukturen sind vorzugsweise als Kern/Hülle-Kristalle aufgebaut, wobei das Iodid vorzugsweise in Mengen bis 40 Mol-% im Kern vorliegen kann, während die Hülle einen Iodidgehalt zwischen 0-5 Mol-% aufweist. Der Gesamtiodidgehalt des Kristalle läßt sich durch das Verhältnis von Kern zu Hülle einstellen und liegt bei <15 Mol-%, Iodid bezogen auf das Gesamtsilber des Kristalls, vorzugsweise jedoch bei <10 Mol-% Iodid.

Die Kristalle können auch aus mehreren Hüllen aufgebaut sein, wobei neben AgBr, AgBrI auch AgBrCl und AgBrClI in den Schichten vorhanden sein können.

Die Silberhalogenide können auch durch Konversion bereits gefällter Silberhalogenide mit einem anderen Halogenid hergestellt werden. Z.B. kann Silberchlorid mit Alkali- oder Ammoniumbromid leicht in Silberbromid konvertiert werden, ebenso kann Silberchlorid oder -bromid leicht ganz oder teilweise in Silberiodid konvertiert werden. Der umgekehrte Vorgang ist ebenfalls möglich, wobei je nach der Art des vorhandenen Halogenids die Konzentration des Konversionshalogenides entsprechend den Löslichkeitsdifferenzen berechnet werden muß.

Die Silberhalogenidkristalle können auch durch Herstellung sehr feinkörniger Emulsionen und anschließender Umlösung hergestellt werden. Die Umlösung kann auch durch Mischen zweier in der Kristallgröße und/oder der Halogenidzusammensetzung unterschiedlicher Emulsionen erfolgen. Die Umlösung erfolgt durch Erniedrigung des pBr-Wertes auf Werte von 0,6 bis 2, vorzugsweise von 0,8 bis 1,2 bei Temperaturen zwischen 40 °C und 80 °C. Zusätzlich können Silberhalogenidlösungsmittel wie Ammoniak, Thiocyanate oder Thioether zugesetzt werden.

Die Silberhalogenide können Kristalle sein, die durch epitaktisches Aufwachsen erhalten werden können, z.B. kann Silberchlorid auf Silberbromid aufwachsen oder Silberiodid auf Silberbromid. Emulsionen, die diese Kristallformen enthalten, zeigen eine schnelle Entwickelbarkeit (J.E. Makasky, Photogr. Sci. Eng. 25 (1981), Nr. 3, S. 96-101).

Die Emulsionen können monodisperse Kristalle aufweisen, d.h. mindestens 90 % der Körner weisen Korngrößen auf, die ± 60 %, vorzugsweise ± 40 % innerhalb der mittleren Korngröße liegen.

Die Emulsionen können auch polydispers sein.

Bei tafelförmigen Kristallen beträgt die Projektionsfläche der tafelförmigen Kristalle mindestens 75 % der Projektionsfläche aller vorhandenen Kristalle. Die Dicke der tafelförmigen Kristalle liegt zwischen 0,4

μm und $0,1 \mu\text{m}$. Diese Körner zeichnen sich durch eine sehr rasche Entwicklung aus (Research Disclosure (1983), Nr. 225 (22534)), S. 20-58).

Die Silberhalogenide können auch ein Innenbild aufweisen, das dadurch erhalten wird, daß die Kristalle chemisch gereift werden und anschließend eine weitere Schicht eines Silberhalogenids auf die gereiften Kristalle aufgefällt wird.

Als (farblose und gefärbte) Farbkuppler werden in dem erfindungsgemäßen Material solche eingesetzt, die in dem verwendeten Farbenwickler unter den jeweiligen Entwicklungsbedingungen (z.B. Entwicklungstemperatur) sehr schnell kuppeln.

Die Methode zur Messung der Kupplungsgeschwindigkeit ist in DE-OS-2 704 797 angegeben. Im folgenden ist die Meßmethodik und der apparative Aufbau zur Bestimmung der Kupplungsgeschwindigkeitskonstanten der im erfindungsgemäßen Material verwendeten Kuppler und DIR-Kuppler beschrieben.

Es hat sich gezeigt, daß die nach einer der bekannten Methoden bestimmten relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eines Kupplers bzw. DIR-Kupplers unterschiedliche Werte annehmen können, je nachdem wie diese Verbindungen dispergiert sind. So ist es denkbar, daß der gleiche Kuppler sowohl als wäßrig-alkalische Lösung oder auch in Form eines Emulgates unter Verwendung eines sogenannten Kupplerlösungsmittels oder Ölbildners eingesetzt werden kann. Hydrophobe Kuppler können in Form von wäßrigen Dispersionen, die gegebenenfalls unter Verwendung niedrigsiedender organischer Lösungsmittel hergestellt sein können, oder auch in Form der vorgenannten Emulgate zur Anwendung gelangen. Bei Emulgatoren kann weiterhin der k -Wert von Art und Menge des Lösungsmittels (Ölbildners) sowie von der Art des Netzmittels und der Tröpfchengröße abhängen. Aus diesem Grunde ist es erwünscht, als Entscheidungskriterium für die Brauchbarkeit der Kuppler bzw. DIR-Kuppler im Sinne der vorliegenden Erfindung direkt auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k_{eff}) der Kuppler in ihrer jeweiligen Dispergierform zurückzugreifen. Zweckmäßigerweise wird daher bereits zur Bestimmung der relativen Reaktionsgeschwindigkeit der Kuppler in der gleichen Dispergierform eingesetzt, in der sie auch in dem farbfotografischen Material zur Anwendung gelangen soll.

Es wurde ein elektrochemisches Verfahren ausgearbeitet, das annähernd in vitro die Bestimmung der Reaktivität von gelösten bzw. emulgierten Kupplern in Form einer effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k_{eff} [l/Mol·sec]) zu bestimmen gestattet. Ein Maß für die Reaktivität ist dabei der Verbrauch des Entwickleroxidaionsproduktes, der durch Messung des Redoxpotentials in einer "stopped flow"-Apparatur bestimmt werden kann. Die in der vorliegenden Beschreibung angegebenen k_{eff} -Werte sind nach der im folgenden beschriebenen Methode bestimmt worden.

Aufbau und Wirkungsweise der verwendeten Meßapparatur sei im folgenden unter Hinweis auf Fig. 3 und 4 erläutert. Es zeigt

Fig. 3 eine Prinzipskizze der Meßapparatur,

Fig. 4 ein mit Hilfe dieser Meßapparatur erhaltenes Diagramm zur Bestimmung eines k_{eff} -Wertes.

Die in Fig. 3 dargestellte Meßapparatur besteht aus den zylindrischen, etwa 25 cm hohen Vorratsbehältern 1 und 2, den mit Rückschlagventilen ausgerüsteten Zuleitungen 3, der Mischkammer 4, dem Magnetventil 5, das im Ruhezustand geschlossen ist und über den Impulsgeber 6 geöffnet werden kann, dem Auffanggefäß 7, in dem ein Unterdruck erzeugt und aufrechterhalten wird, der Meßelektrode 8a, der Bezugselektrode 8b, dem Digital-mV-Meter 9 und dem Schreiber 10.

Mittels des Impulsgebers 6 wird das Magnetventil 5 für eine Zeit t geöffnet. Infolge des Druckgefälles zwischen dem Auffanggefäß 7 und den Vorratsbehältern 1 und 2 strömen die in den letzteren enthaltenen Flüssigkeiten über die Zuleitungen 3 in die Mischkammer, wo eine intensive Mischung stattfindet. Die Mischung gelangt dann über das Magnetventil 5 in das Auffanggefäß 7. Vorratsbehälter 1 enthält ein Oxidationsmittel, z.B. eine 10^{-3} molare wäßrige Lösung von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Vorratsbehälter 2 enthält einen Farentwickler, den zu untersuchenden Kuppler sowie Mittel zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes (Puffer), alles in wäßriger Lösung. Als Farentwickler wurde speziell N^1 -Ethyl- N^1 -(2-hydroxyethyl)-3-methyl-1,4-diammoniumsulfat (Monohydrat) $\hat{=}$ CD 4 verwendet (Konzentration: 2×10^{-3} Mol/l). Die Konzentration des zu messenden Kupplers betrug 10^{-3} Mol/l. Kuppler, die nicht in Wasser löslich sind, können in Form eines in bekannter Weise hergestellten Emulgates aus Kuppler, Kupplerlösungsmittel und hydrophilem Bindemittel eingesetzt werden. Durch Verwendung eines Carbonat-/Hydrogencarbonat-Puffers wurde in pH von 10,2 eingestellt.

Mit der Meßelektrode 8a (Platindraht $\varnothing$ 1 mm) wird das Redoxpotential in der Mischung gemessen; als Bezugselektrode 8b dient eine Ag/AgCl-Elektrode (z.B. Argenthal-Patrone), die sich bei dieser Ausführung in der Zuleitung des Vorratsbehälters 2 zur Mischkammer befindet, sich aber auch wie üblich neben der Platinelektrode anbringen läßt. Das gemessene Redoxpotential der gemischten Lösungen kann mit Hilfe des Digital-mV-Meters 9 abgelesen und mittels des Schreibers 10 (Kompensationsschreiber, Oszillograph,

Lichtpunktlinienschreiber) in seinem zeitlichen Verlauf erfaßt werden.

Der zeitliche Verlauf der Änderung des Redoxpotentials ist in Fig. 4 dargestellt. Aufgetragen ist das gemessene Redoxpotential in mV (Ordinate) in Abhängigkeit von der Zeit in sec (Abszisse). t stellt die Öffnungszeit des Magnetventils dar. Aus dem Winkel α kann die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{eff} berechnet werden nach folgender Gleichung:

$$k_{\text{eff}} = \frac{1}{K_0 \cdot f} (\text{tg} \alpha_K - \text{tg} \alpha_0)$$

worin bedeuten:

k_{eff} = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [l/Mol·sec]

K_0 = Anfangskonzentration an Kuppler (Mol/l)

f = elektrochemische Konstante

$$(f = \frac{R \cdot f}{n \cdot F})$$

α_K = Winkel α , erhalten wenn Kuppler zugegen ist

α_0 = Winkel α , erhalten wenn kein Kuppler zugegen ist

Nach dem Einfüllen der Lösungen in die Vorratsbehälter 1 und 2 werden durch längeres Öffnen des Magnetventils 5 Mischkammer 4 sowie die Zu- und Ableitungen kräftig gespült und die Behälter dann wieder auf das ursprüngliche Niveau aufgefüllt. Durch kurzzeitiges Öffnen des Magnetventils 5 kann dann die in Fig. 4 dargestellte Potential-Zeitkurve aufgenommen werden. Der Winkel α (Fig. 4) zwischen der Zeitachse und der Tangente an die Meßkurve zu Beginn der Reaktion wird bestimmt, und zwar einmal mit dem zu messenden Kuppler (α_K) und ein weiteres Mal ohne Kuppler (α_0). Durch Einsetzen der beiden α -Werte in die obige Gleichung läßt sich die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{eff} ermitteln.

Die Methode kann selbstverständlich auch vielfältig modifiziert werden. So können andere Farbentwickler verwendet werden, und man kann auch die Reaktion bei anderen pH-Werten ablaufen lassen. Zur Messung der Reaktivität von Kupplern, die sehr schnell durch Ferricyanid oxidiert werden, kann die Apparatur so geändert werden, daß anstelle der einen Mischkammer 4 ein System von zwei hintereinandergeschalteten Mischkammern verwendet wird, wobei in der ersten Mischkammer durch Zusammenmischen von Entwickler und Ferricyanid das Entwickleroxidaionsprodukt erzeugt wird, das dann erst in der zweiten Mischkammer mit dem zu messenden Kuppler zusammengemischt wird. Durch die Meßelektrode wird vorwiegend die Konzentration am Entwickleroxidaionsprodukt erfaßt, wobei es sich vermutlich um das Chinondiimin des entsprechenden verwendeten Farbentwicklers handelt. Zu den Grundlagen der Redoxmessung sei beispielsweise verwiesen auf J. Eggers "Über die Folgereaktionen bei der Oxidation von p-Amino-N-dialkylanilinen" in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa", Band III, Seite 73 (1961).

Die Kuppler bzw. DIR-Kuppler werden auf die folgende Art und Weise in ein Emulgat überführt, mit welchem die oben beschriebenen Messungen durchgeführt werden:

2 g Kuppler werden in 8 ml eines Lösungsmittelgemisches, bestehend aus einem Teil Dibutylphthalat, drei Teilen Essigester und 0,1 Teilen Sulfobernsteinsäuredi-n-octylester (Mannoxol) gelöst und in 37,5 g 7,5 %iger Gelatine emulgiert. Das Emulgat wird dann 6 min bei ca. 1000 U/min gerührt, wobei es sich auf maximal 60 °C erwärmt und der Essigester anschließend im Wasserstrahlvakuum (200-300 mbar) abgesaugt wird. Im Anschluß wird mit Wasser auf 60 g aufgefüllt. Von dieser Lösung wird der 1 mMol Kuppler entsprechende Teil entnommen und mit 4 %iger Gelatine auf 100 g aufgefüllt. Für die Messungen werden jeweils 20 ml Lösung verwendet.

Die im weiteren Verlauf mit k bezeichneten Kupplungsgeschwindigkeitskonstanten beziehen sich auf die mit der oben beschriebenen Methode bestimmten effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{eff} .

Für das erfindungsgemäße Material sind alle diejenigen Kuppler geeignet, deren Kupplungs-Geschwindigkeitskonstante beim pH-Wert des Farbentwicklers $k \geq 10^4$ [l/Mol · sec] ist.

Beispiele für genügend schnelle (Geschwindigkeitskonstante der Kupplung $k \geq 10^4$ [l/Mol · sec.] bei pH = 10,2) und für zu langsame Kuppler ($k \leq 10^4$ l/Mol · sec] finden sich beispielsweise in den nachfolgenden Tabellen, ohne daß die für das erfindungsgemäße Material einsetzbaren Kuppler auf die dort angeführten

Substanzen beschränkt bleiben soll.

Bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Material schnelle Kuppler der folgenden Klassen:

- a) 2-Äquivalentgelbkuppler vom Benzoylacetanilidtyp und/oder Pivaloylacetanilidtyp
- b) Purpurkuppler von Pyrazolo-azoltyp und/oder Acylaminopyrazolontyps
- c) Blaugrünekuppler vom 2-Ureidophenoltyp und/oder 5-Amino-1-naphtholtyp
- d) Rotmaskenkuppler mit O-Fluchtgruppe der allgemeinen Formel:

Cp-O-L₍₀₋₁₎-Dye

in der

Cp Blaugrünekuppler

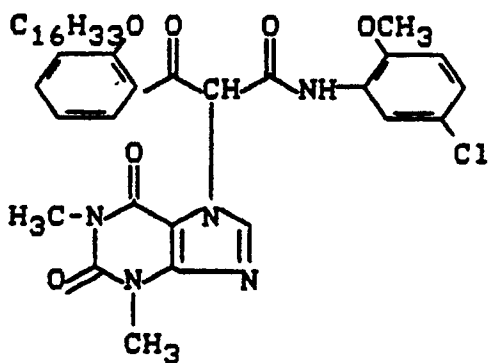
L Bindeglied

Dye Farbstoff mit $\lambda_{\max}$ zwischen 510-590 nm
bedeuten.

Gelbkuppler mit Kupplungsgeschwindigkeitskonstante
 $k > 10^4$ [1/Mol · sec]

		$k(x10^4)$ [1/Mol · sec]
5		
10	Y1 $R = C_{16}H_{33}$ $C_{18}H_{37}$	5,0 7:3
15		
20	Y2	1,5
25		
30	Y3	2,8
35		
40	Y4	1,2
45		
50	Y5	4,4
55		

$$k(\times 10^4)$$

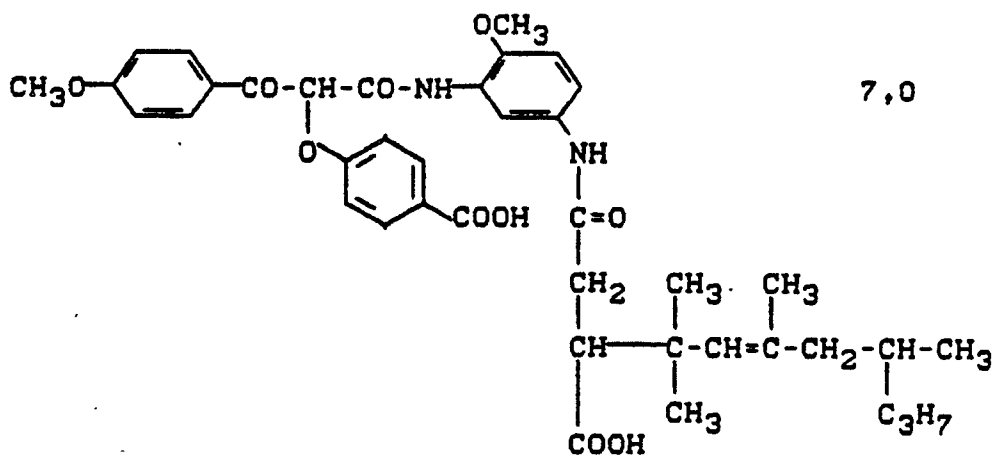
$$[1/\text{Mol} \cdot \text{sec}]$$


1,2

10

15

Y7



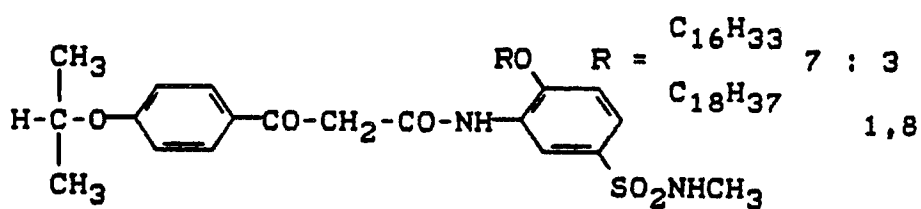
7.0

25

30

35

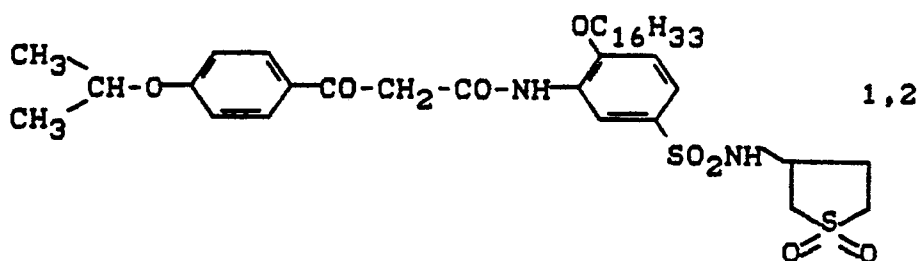
Y8



1,8

40

Y9



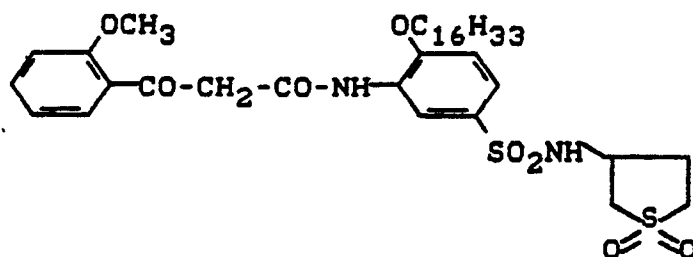
1,2

50

55

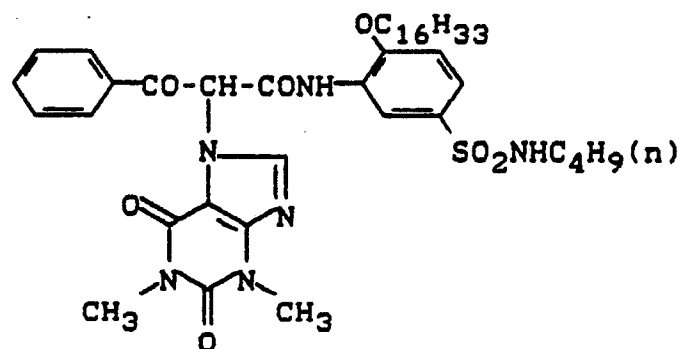
$k(\times 10^4)$
[1/Mol $\cdot$ sec]

Y10



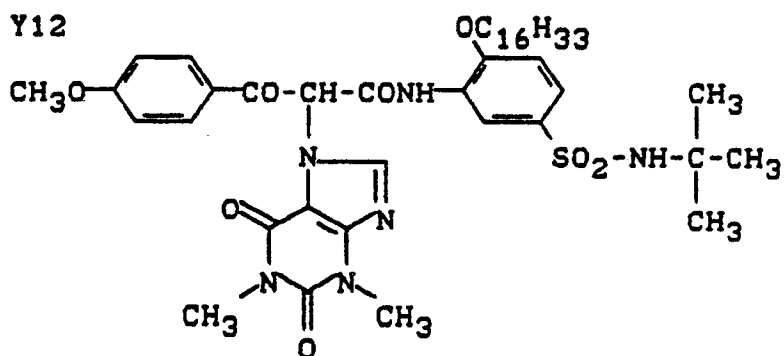
1,7

Y11



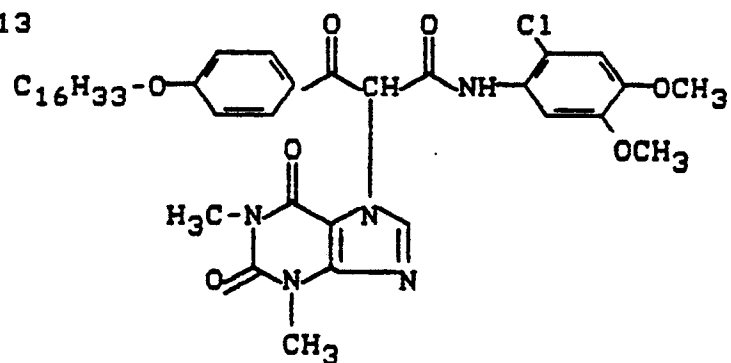
1,8

Y12



1,6

Y13

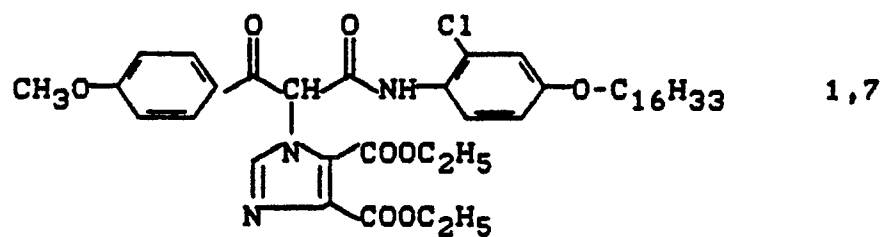


1,3

$k(\times 10^4)$
[1/Mol $\cdot$ sec]

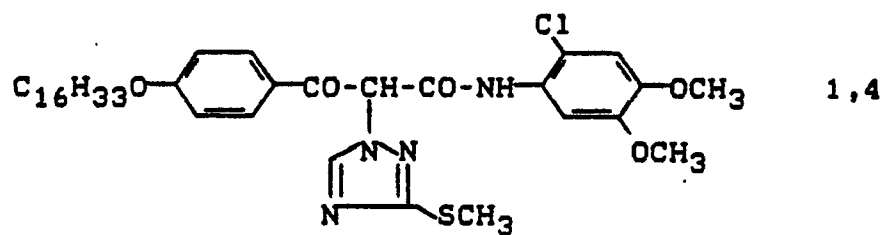
5

Y14



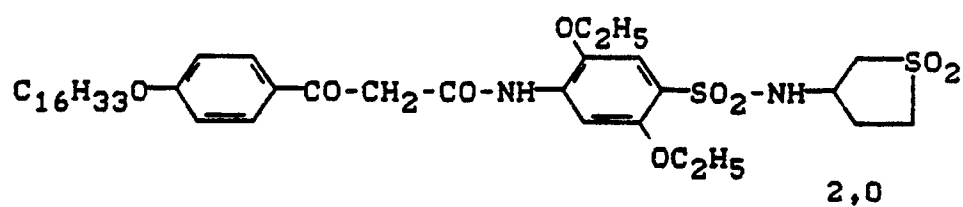
10

Y15



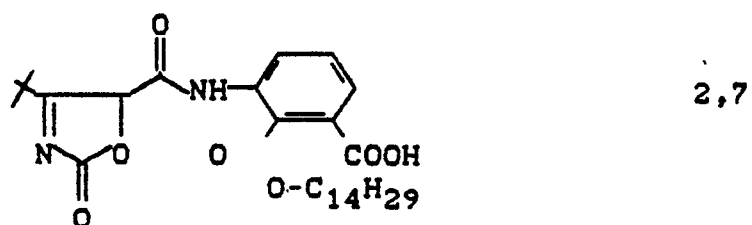
20

Y16



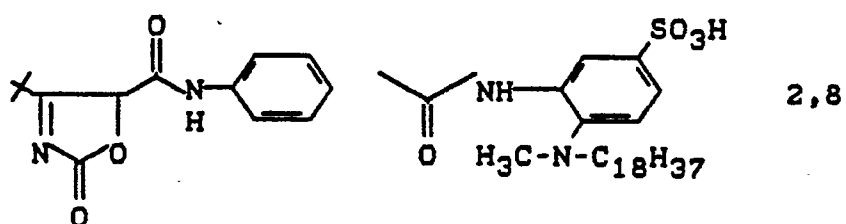
30

Y17



35

Y18



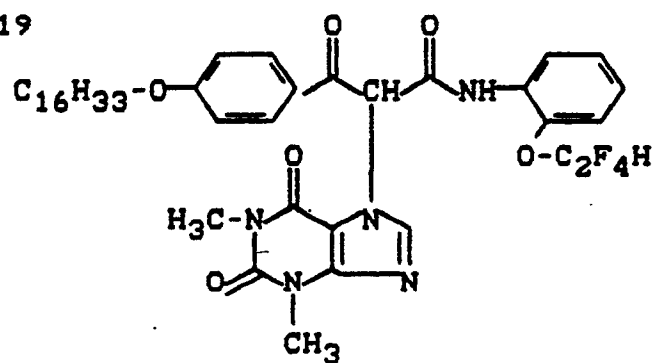
45

50

55

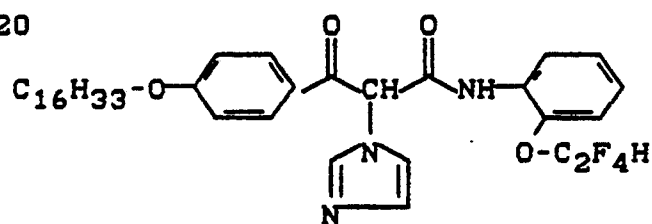
$k(\times 10^4)$
[1/Mol $\cdot$ sec]

Y19



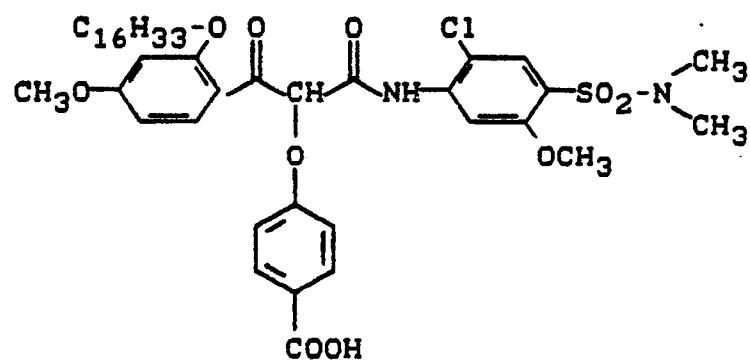
1,6

Y20



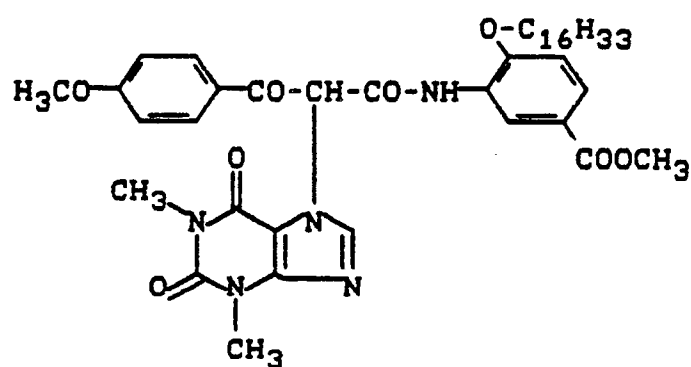
1,7

Y21



2,8

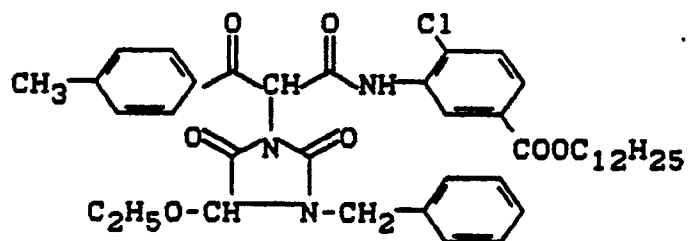
Y22



1,5

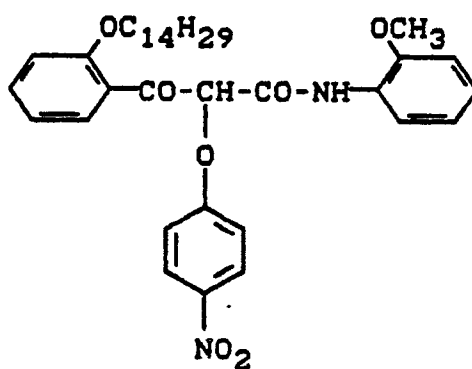
$k(\times 10^4)$
[1/Mol·sec]

Y23



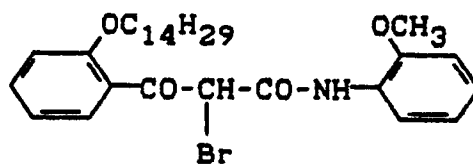
1,4

Y24



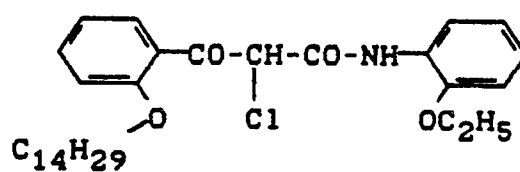
2,5

Y25



2,3

Y26

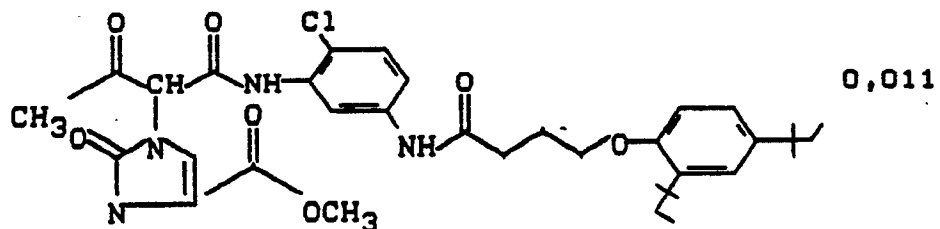


2,6

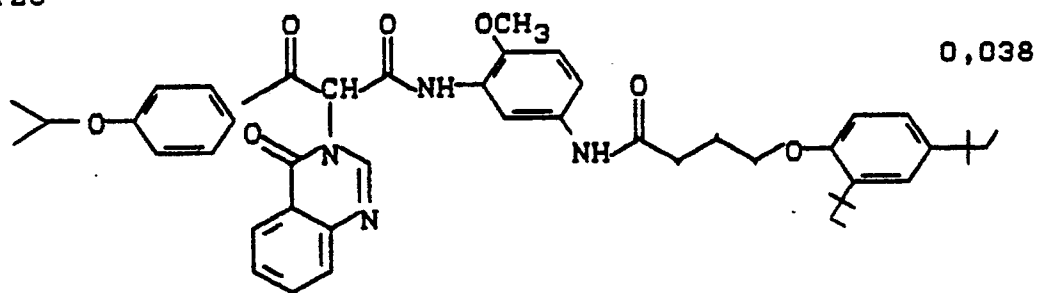
Gelbkuppler mit Kupplungsgeschwindigkeitskonstante
 $k < 10^4$ [1/(Mol·sec)]

$k(\times 10^4)$
 [1/Mol·sec]

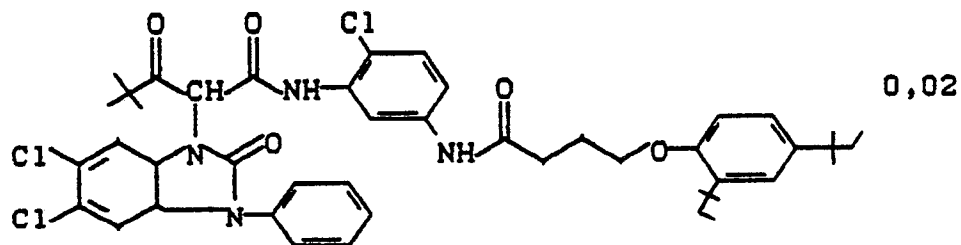
Y27



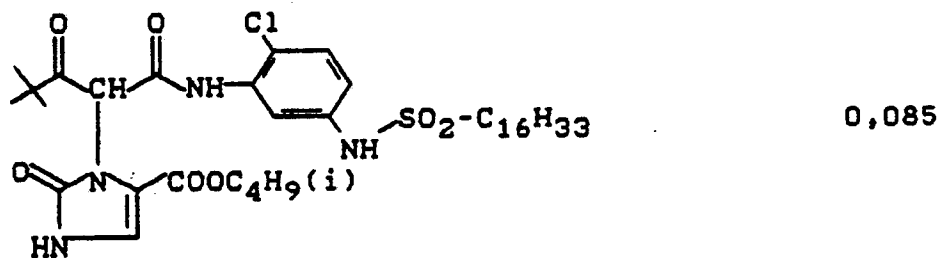
Y28



Y29

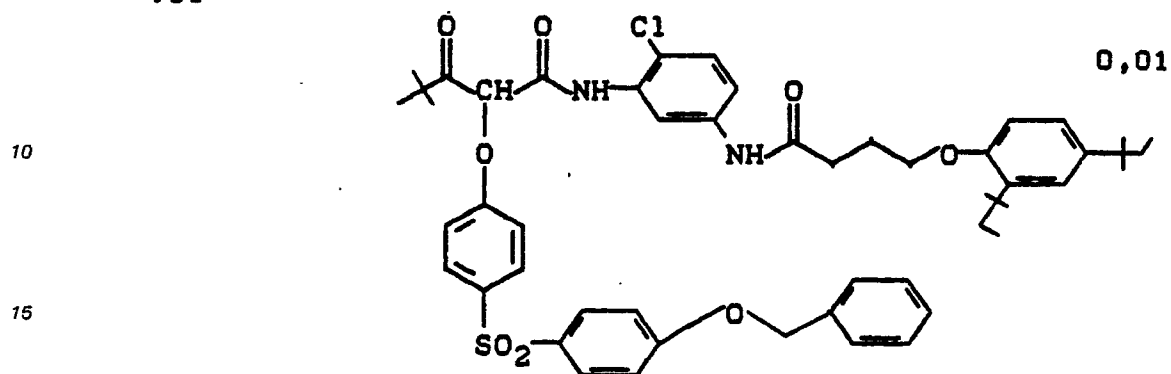


Y30

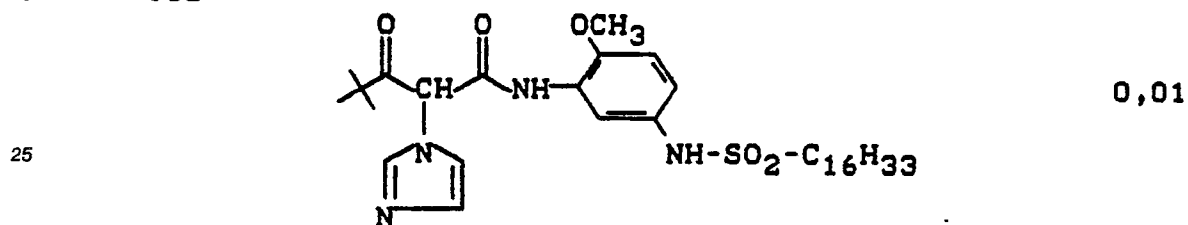


$k(\times 10^4)$
[1/Mol $\cdot$ sec]

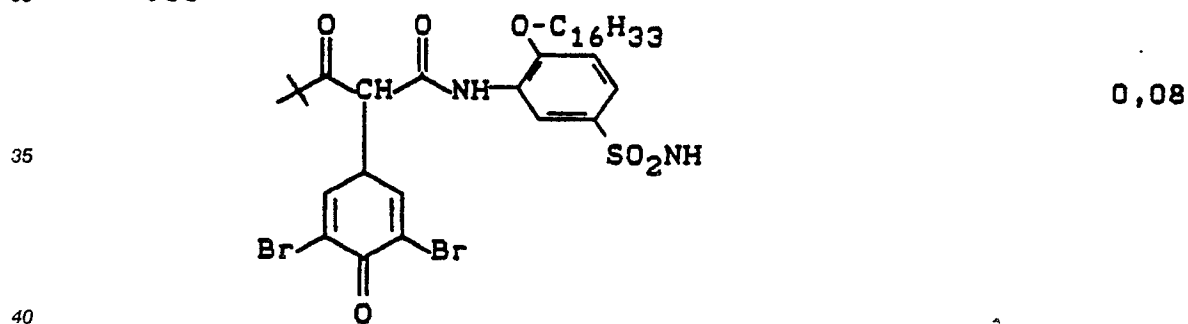
5 Y31



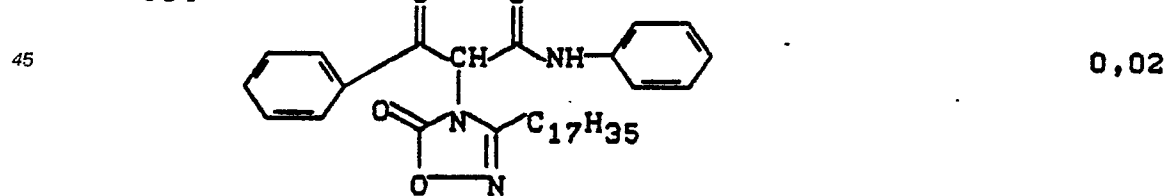
20 Y32



30 Y33

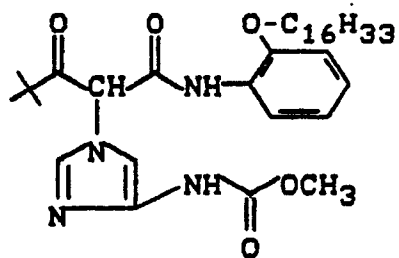


45 Y34



$k(\times 10^4)$
[1/Mol·sec]

5 Y35

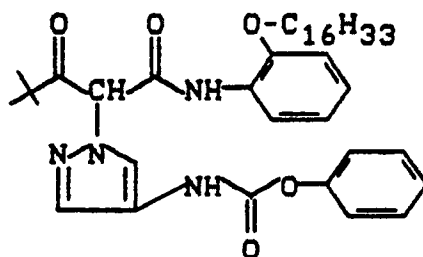


0,036

10

15

Y36



0,01

20

25

30

35

40

45

50

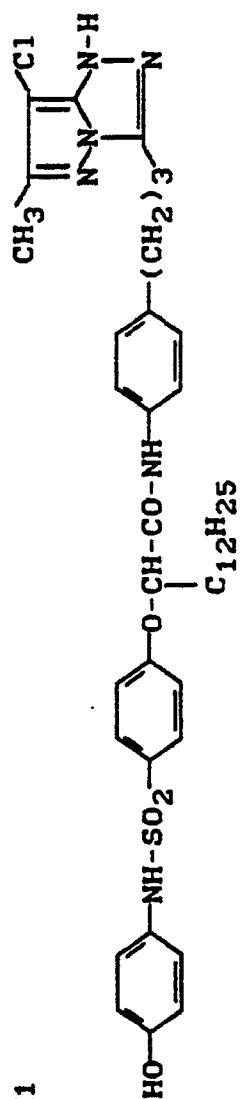
55

Purpurkupppler mit Kupplungsgeschwindigkeitskonstante

$k > 10^4 \text{ [l/Mol} \cdot \text{sec]}$

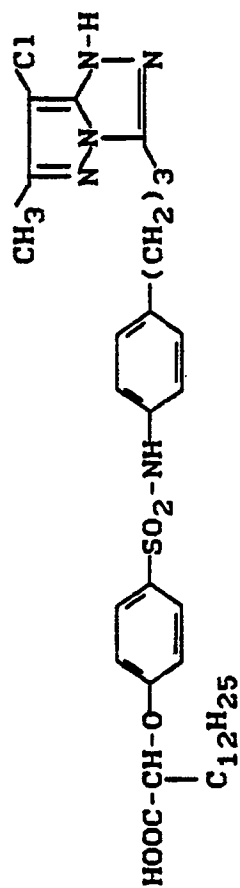
$k (\times 10^4)$
[l/Mol · sec]

M1



6,7

M2



3,5

5

10

15

20

25

30

35

40

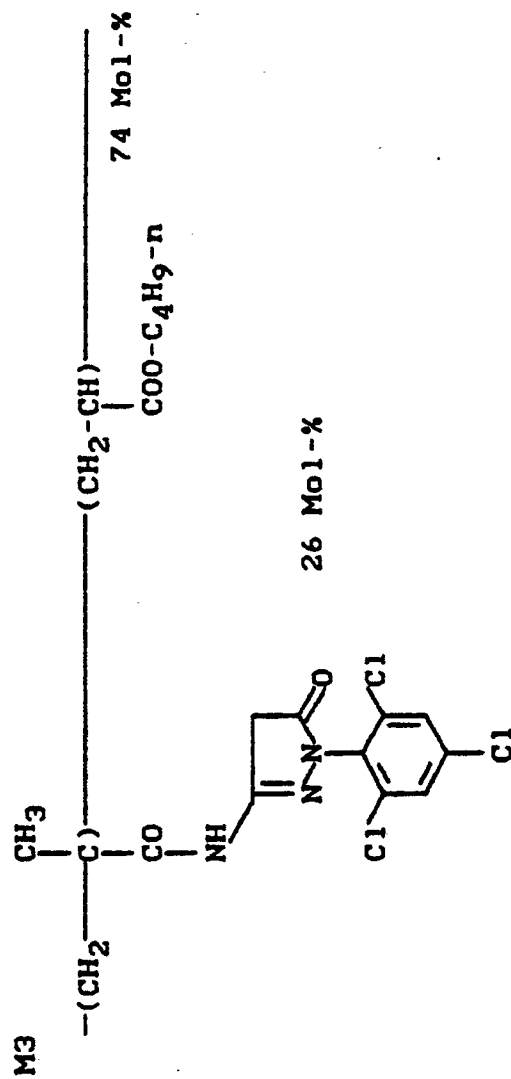
45

50

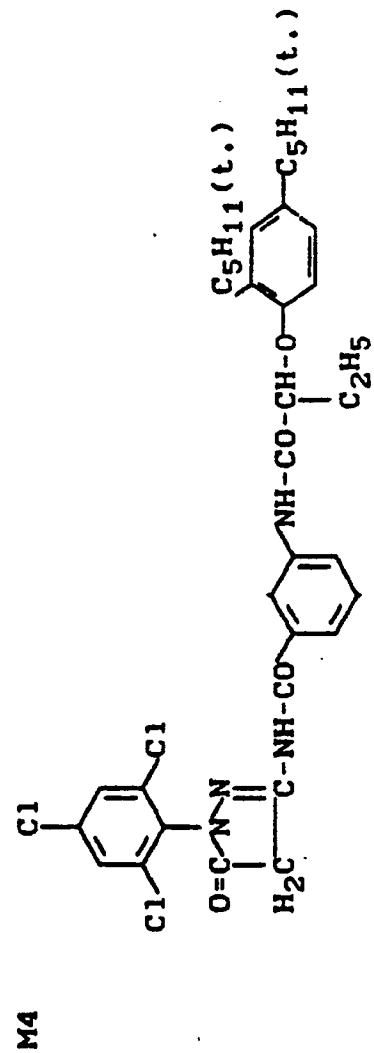
55

 $k(x10^4)$
 $[1/\text{Mol} \cdot \text{sec}]$

13,0

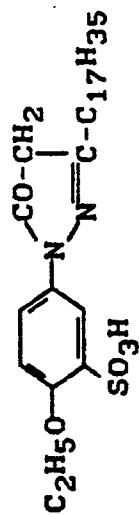


1,4



$k(\times 10^4)$
 $[1/\text{Mol} \cdot \text{sec}]$

M5



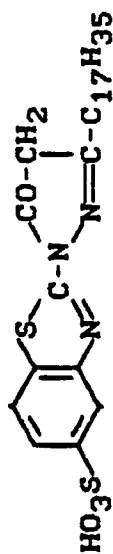
2,3

M6



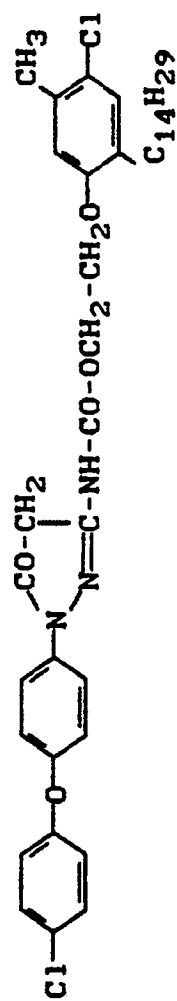
2,8

M7



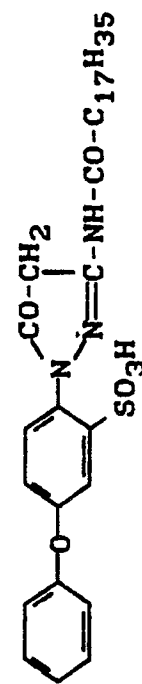
3,1

M8

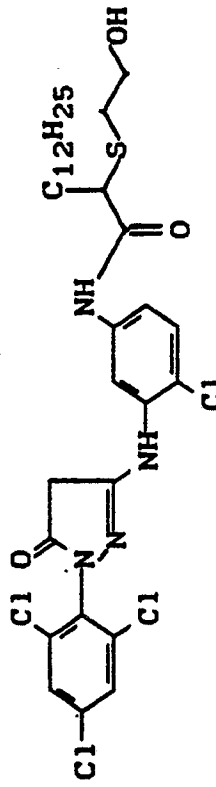
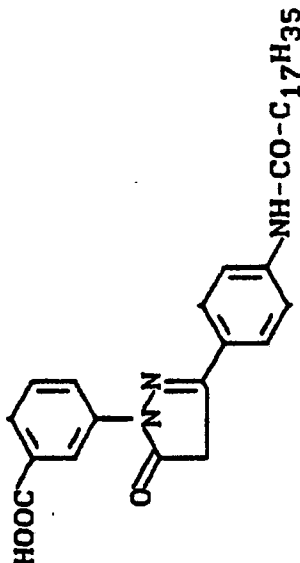
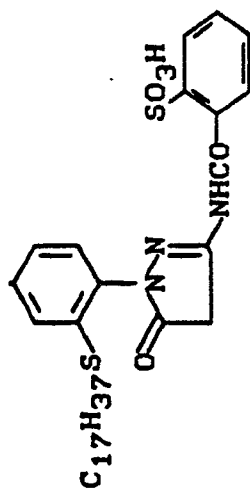


1,6

M9



7,0

	$k (x10^4)$ [l/Mol·sec]	
	1,9	
	3,7	
	6,0	
M10		
M11		
M12		

$k(\times 10^4)$
[1/Mol·sec]

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

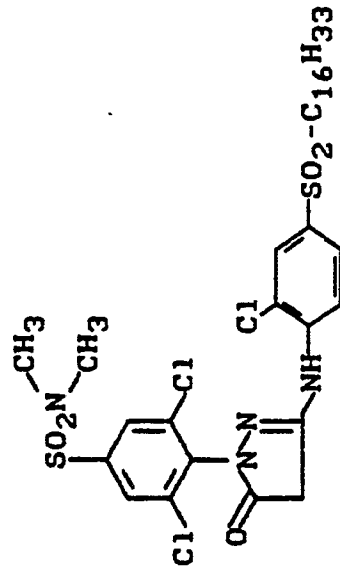
55

1,9

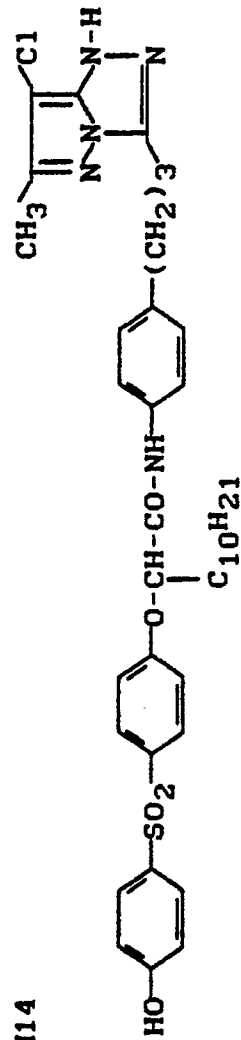
4,3

1,8

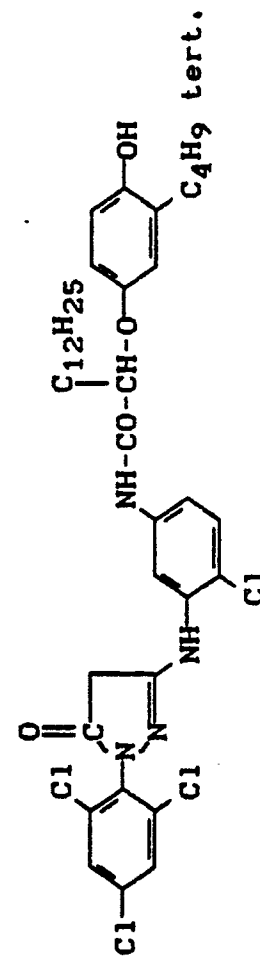
M13



M14



M15



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

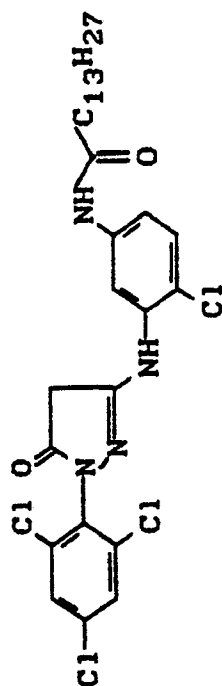
Purpurkuppeler mit Kupplungsgeschwindigkeitskonstante

 $k < 10^4 \text{ [l/Mol} \cdot \text{sec]}$ $k (\times 10^4)$
[l/Mol · sec]

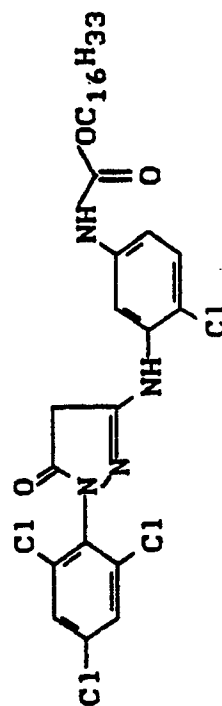
0,42

0,32

M16



M17

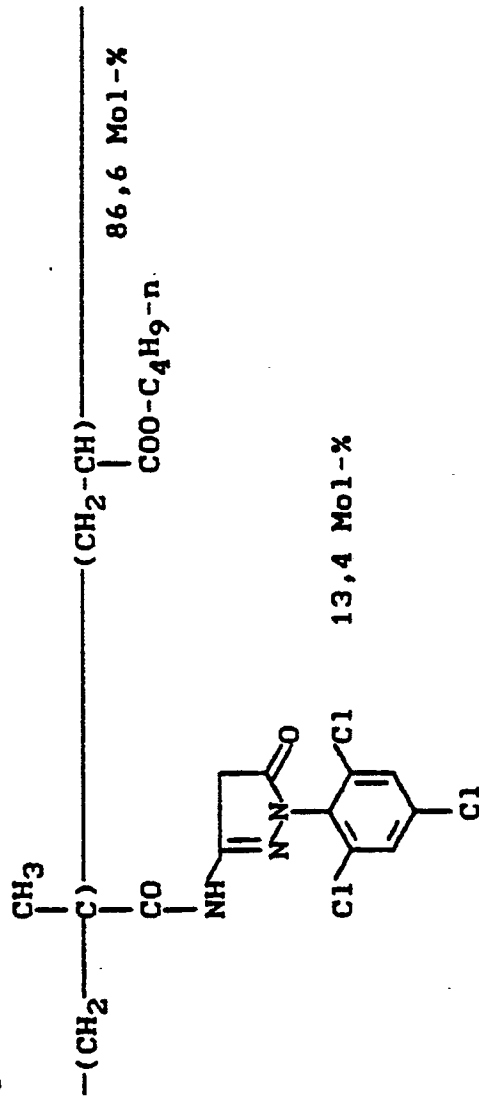


$k(x10^4)$
[1/Mol·sec]

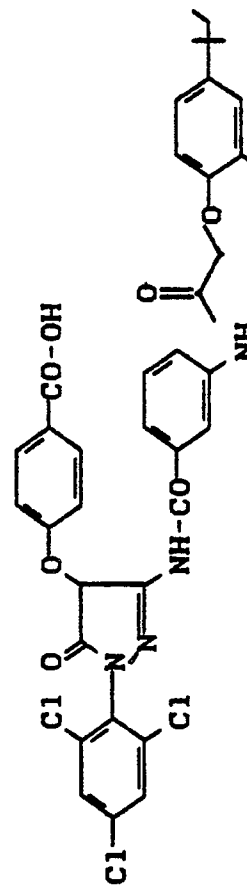
0,7

0,03

M18



M19



5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

	$k (\times 10^4)$ [l / Mol · sec]	
C4	1,7	
C5	1,3	
C6	2,5	

		$k (x10^4)$ [l/Mol·sec]
C7		1,3
C8		2,4
C9		16,87
C10		17,56

	$k(\times 10^4)$ [l/Mol·sec]
C11 C11	21,77
C12 C12	13,77
C13 C13	8,59
C14 C14	27,55

5

 $k(\times 10^4)$
 $[1/\text{Mol} \cdot \text{sec}]$

9,94

16,6

10

15

20

25

30

35

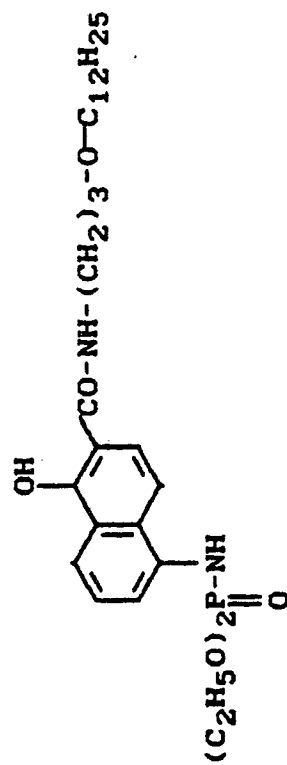
40

45

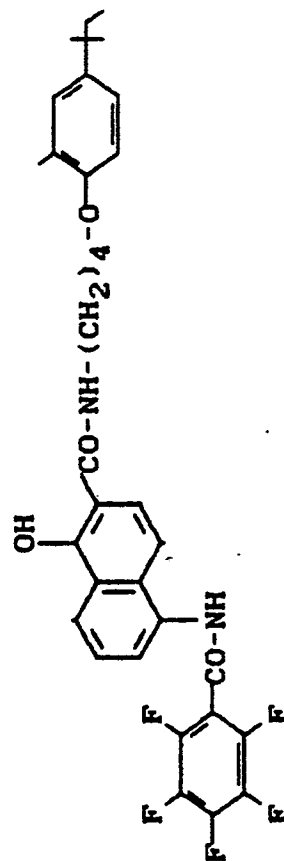
50

55

C15



C16



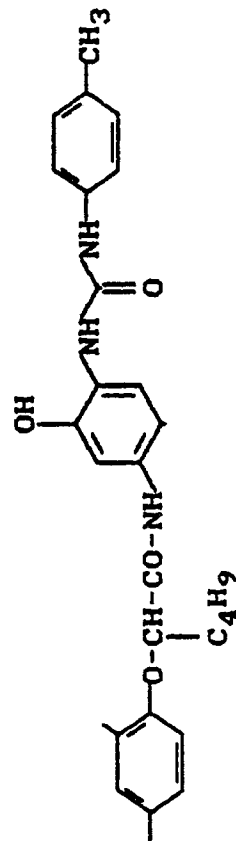
Blaugrünkuppler mit Kupplungsgeschwindigkeitskonstante
 $k < 10^4$ [l/Mol·sec]

C17



0,66

C18

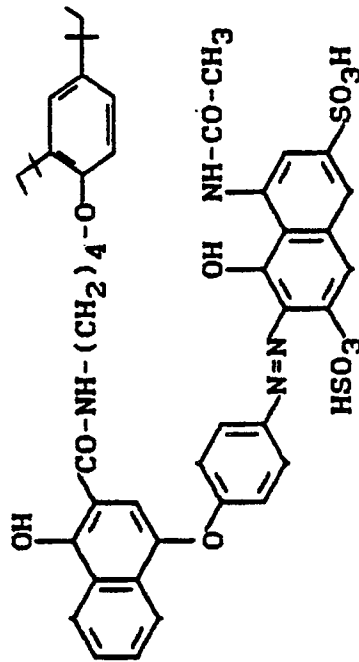


0,19

		$k (x10^4)$ [l/Mol·sec]
5		
10		
15		
20		
25		
30		
35		
40		
45		
50		
55		
C19		0,14
C20		0,08
C21		0,05
C22		0,02

Rotmaskenkuppler mit Kupplungsgeschwindigkeitskonstante
 $k > 10^4 \text{ [l/Mol} \cdot \text{sec]}$

RM1



$k (x10^4)$
 $[l/Mol \cdot sec]$

3,5

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Rotmaskenkuppler mit Kupplungsgeschwindigkeitskonstante

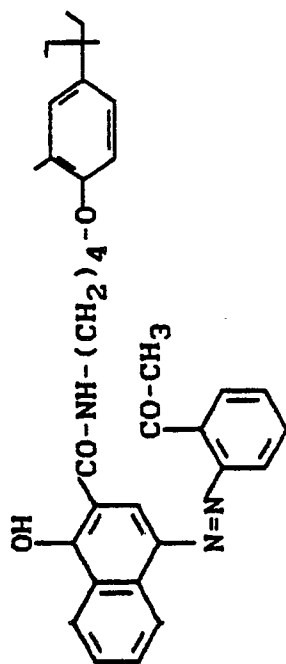
$k < 10^4$ [1/Mol·sec]

$k(x10^4)$
[1/Mol·sec]

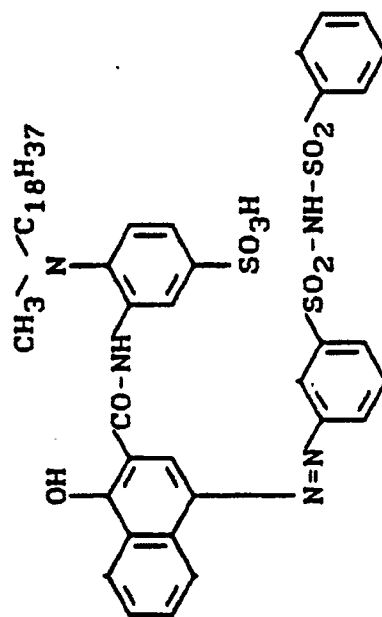
0,02

0,8

RM2

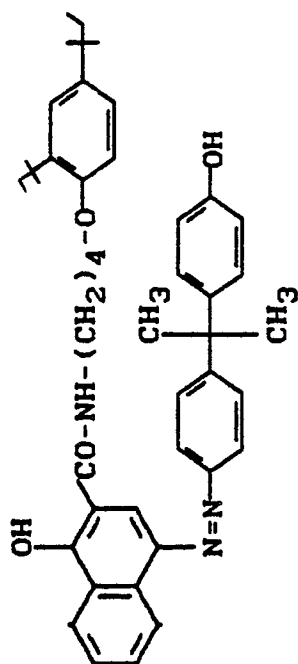


RM3



$k(x10^4)$
[1/Mol·sec]

0,17



RM4

5

10

15

20

25

30

35

40

45

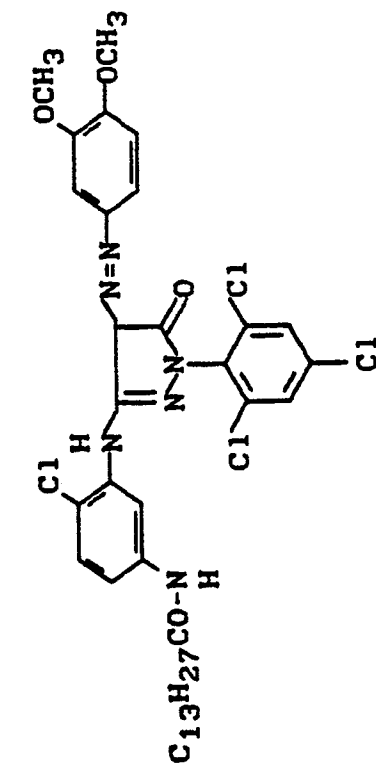
50

55

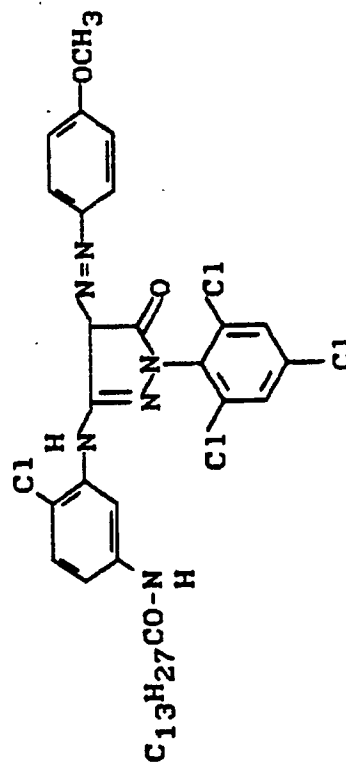
Gelbmaskenkuppler mit Kupplungsgeschwindigkeitskonstante

 $k > 10^4 \text{ [l/Mol}\cdot\text{sec]}$ $k(\times 10^4)$
[l/Mol·sec]

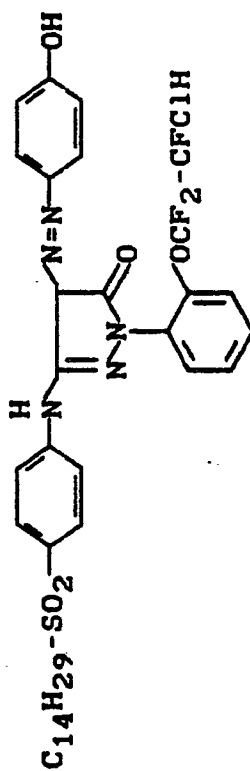
1,2



1,4



3.0

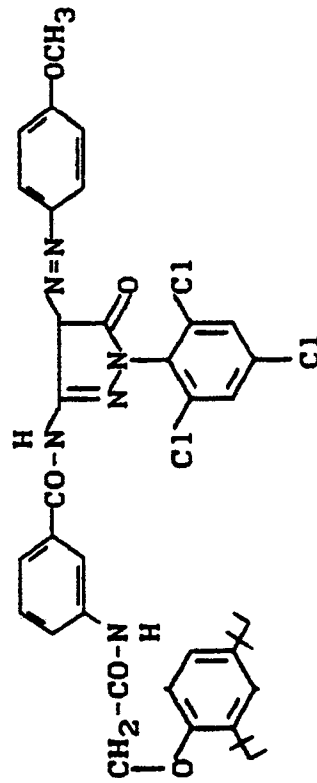


Gelbmaskenkuppler mit Kupplungsgeschwindigkeitskonstante
 $k < 10^4 \text{ [l/Mol} \cdot \text{sec]}$

$k (\times 10^4)$
 $[\text{l/Mol} \cdot \text{sec}]$

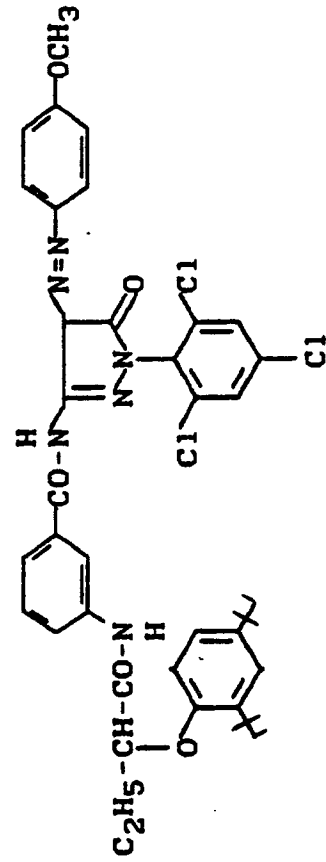
0,11

YM4



0,025

YM5



$$k(\times 10^4)$$

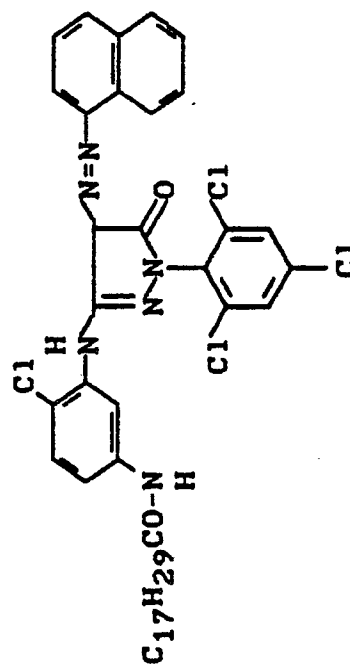
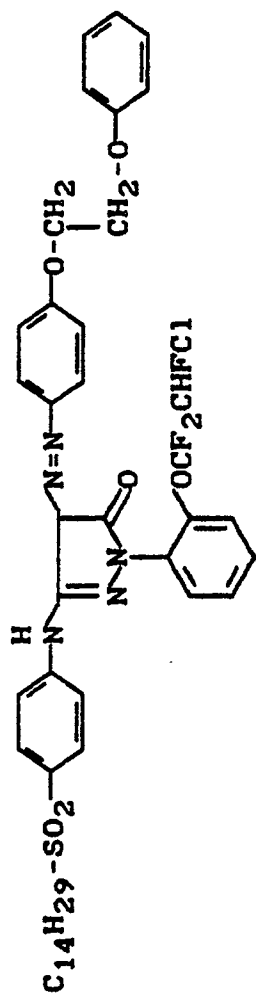
$$[1/\text{Mol} \cdot \text{sec}]$$

0,18

50.0

10

15

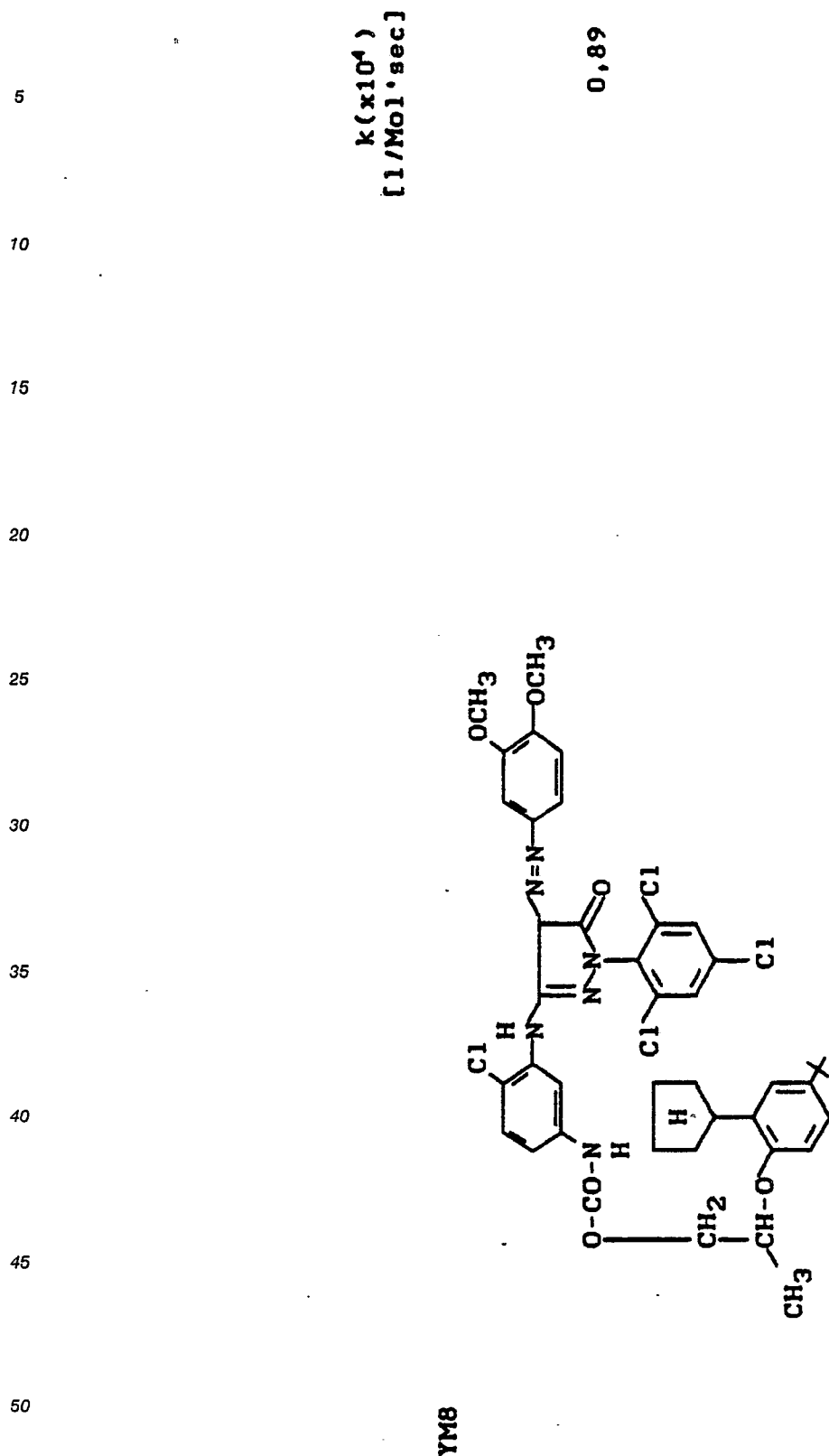


40

45

50

55



Die in dem erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial verwendeten DIR-Kuppler müssen ebenfalls eine hohe Kupplungsgeschwindigkeit aufweisen ($k \geq 10^4$ [l/Mol·sec]), damit sie bei der Farbkupplung im Farbentwickler mit Farb- und Maskenkuppler konkurrieren können. Andernfalls liefern sie im bildwichtigen Farbdichtebereich keine oder aber nur ungenügende DIR-Effekte. Zur Messung der Kupplungsgeschwindigkeit wird die gleiche Messmethode wie bei den Farb- und Farbmaskenkupplern

angewendet.

Außerdem werden in dem erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial vorzugsweise diejenigen DIR-Kuppler verwendet, deren Inhibitoren eine hohe Diffusibilität aufweisen ($D \geq 0,4$). Eine hohe Diffusibilität der Inhibitoren ist bekanntlich vorteilhaft für große Schärfe (durch große Kanteneffekte) und gute Farbwiedergabe (durch große Inter-Image-Effekte = IIE).

In der nachfolgenden Übersicht sind einige DIR-Kuppler mit genügend hoher Diffusibilität ($D \geq 0,4$) zusammengestellt, und zwar sowohl solche, die im Sinne dieser Erfindung genügend schnell kuppeln ($k \geq 10^4$ [l/Mol·sec]), ohne daß die in dem erfindungsgemäßen Material einzusetzenden DIR-Kuppler auf diese Substanzen beschränkt sein sollen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DIR-Kuppler mit Kupplungsgeschwindigkeitskonstante
 $k > 10^4$ [l/Mol·sec] und Diffusibilität $D > 0,4$

k ($\times 10^4$)
 [l/Mol·sec]

D

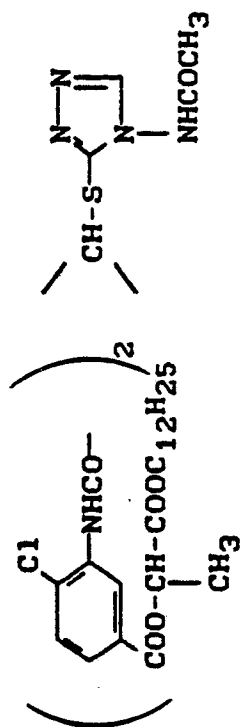
0,85

4,2

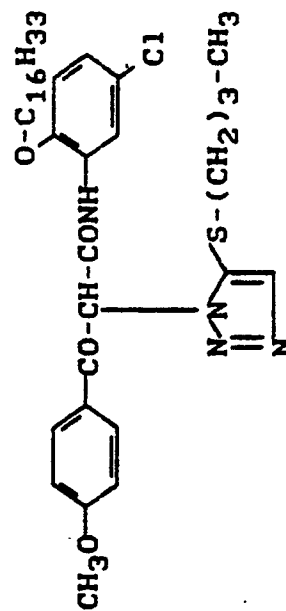
0,67

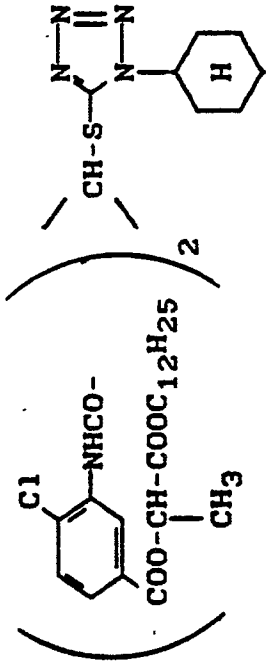
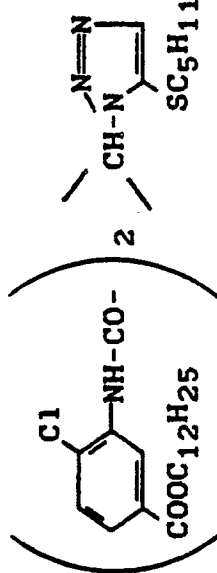
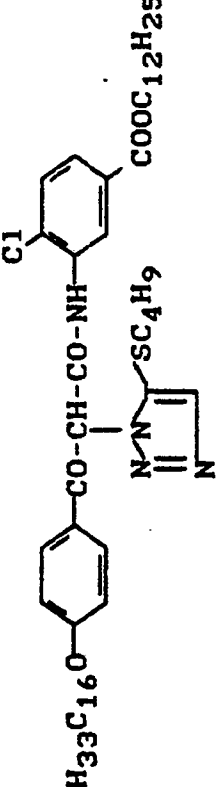
1,1

DIR 1



DIR2



D	k (x10 ⁴) [l/Mol·sec]	5
DIR 3		0,41
DIR 4		0,54
DIR 5		0,67

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

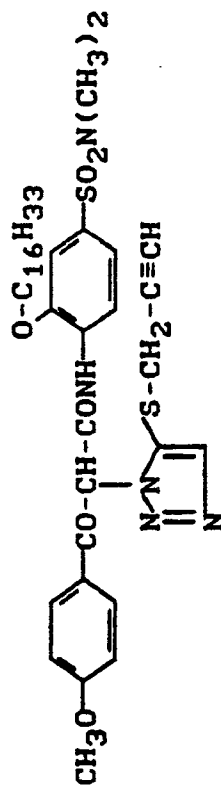
D

k (x10⁴)
[1/Mol·sec]

0,76

1,2

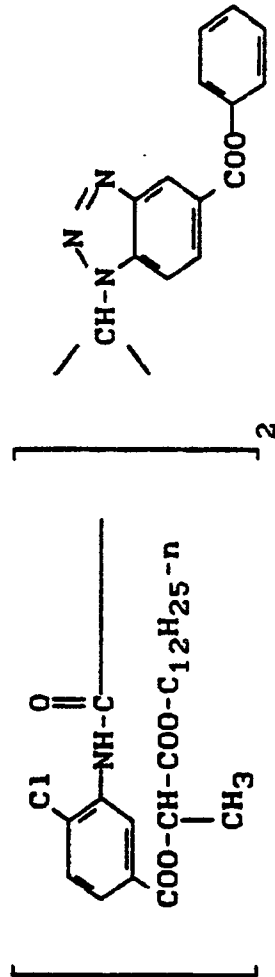
DIR 6



0,70

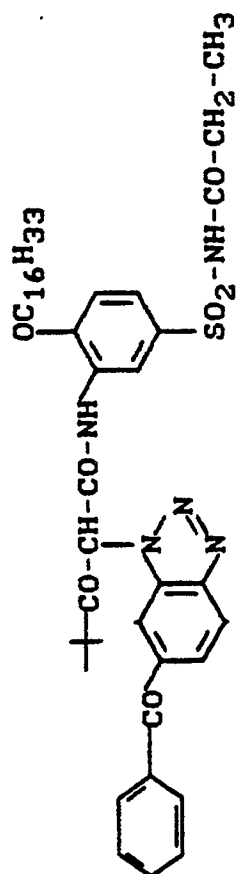
1,5

DIR7

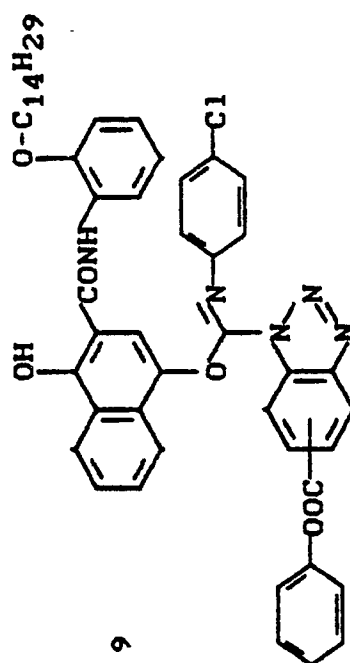


DIR-Kuppler mit Kupplungsgeschwindigkeitskonstante $k < 10^4$ [1/Mol·sec] und Diffusibilität $D > 0,4$

DIR 8



DIR 9


$$k \cdot 10^4$$

$$[1/\text{Mol} \cdot \text{sec}]$$

0.46

0.70

0.9

0.70

5

10

15

20

25

30

35

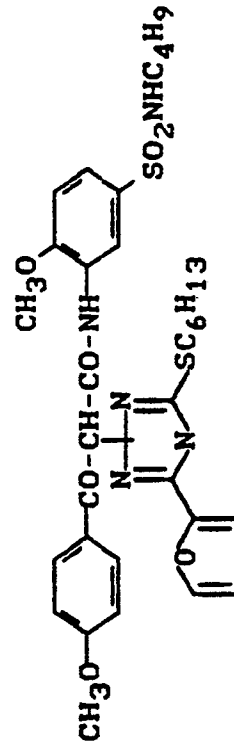
40

45

50

DIR-Kuppler mit Kupplungsgeschwindigkeitskonstante $k < 10^4$ [l/Mol·sec] und Diffusibilität $D > 0,4$

DIR 10



0.63

0.34

Weiterhin soll der Unterschied in der Kupplungsgeschwindigkeitskonstanten zwischen Farb- und DIR-Kuppler nicht mehr als Faktor 5 betragen, vorzugsweise nicht mehr als Faktor 2.

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

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

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

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

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

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

Besonders geeignet sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- und Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z. B. von Birr, Z. Wiss. Phot.
20 47 (1952), S. 2 - 58 beschrieben worden. Weiter können als Antischleiermittel Salze von Metallen wie Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyklen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, (subst.) Benztriazole oder Benzthiazoliumsalze
25 eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyklen, z. B. Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercaptopyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, enthalten können. Weitere geeignete Verbindungen sind in Research Disclosure Nr. 17643 (1978), Abschnitt VI, veröffentlicht.

Die Stabilisatoren können den Silberhalogenidemulsionen vor, während oder nach deren Reifung
30 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
35 hergestellten lichtempfindlichen Materials können oberflächenaktive Mittel, viskositätserhöhende Mittel oder andere 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.) Als Gießhilfsmittel sind Fluortenside besonders vorteilhaft.

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

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

Den Emulsionsschichten werden nicht diffundierende monomere oder polymere Farbkuppler zugeordnet, die sich in der gleichen Schicht oder in einer dazu benachbarten Schicht befinden können.

Unter Berücksichtigung der weiter vorn beschriebenen Farbkuppler können aber auch die im folgenden aufgelisteten Kupplertypen verwendet werden.

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

Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des α -Acylacetamids; geeignete Beispiele hierfür sind α -Benzoylacetanilidkuppler und α -Pivaloylacetanilidkuppler, die ebenfalls aus der Literatur
55 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 Farentwickleroxida-
 5 tionenprodukten 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 Farentwickleroxida-
 10 tionenprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei entweder direkt oder nachdem aus dem primär abgespaltenen Rest eine oder mehrere weitere Gruppen abgespalten worden sind (z.B. DE-A-27 03-145, DE-A-28 55 697, DE-A-31 05 026, DE-A-33 19 428), eine bestimmte erwünschte fotografische Wirksamkeit entfaltet, z.B. als Entwick-
 lungsinhibitor oder -accelerator. Beispiele für solche 2-Äquivalentkuppler sind die weiter vorne beschriebe-
 nen DIR-Kuppler wie auch DAR- bzw. FAR-Kuppler. Schnelkkupplende 2-Äquivalentkuppler, die bei der Farbkupplung solche Fluchtgruppen-abspalten, die die Entwicklung beschleunigen, sind für das erfindungs-
 15 gemäße Material besonders vorteilhaft.

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). Wegen der geringen Mengen, in denen solche Hilfskuppler
 20 eingesetzt werden, ist es kaum von Nachteil, wenn diese Hilfskuppler bei der Farbkupplung eine andere Farbe liefern als die in der betreffenden Schicht enthaltenen Farbkuppler.

Der abgespaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, so daß bei der Reaktion mit Farentwickleroxi-
 dationsprodukten Kupplungsprodukte erhalten werden, die diffusionsfähig sind oder zumindest eine schwa-
 che bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen, sodaß die Farbkörnigkeit durch Verwaschung der
 25 MikrofARBwolken vermindert wird (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
 30 oder Polykondensation erhalten werden.

Bei der Verwendung der Kuppler (Farb- und DIR-Kuppler) ist darauf zu achten, daß sie den erfindungs-
 gemäßen Ansprüchen in Bezug auf die Kupplungsgeschwindigkeit genügen.

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
 35 Emulsion hergestellt und dann der Gießlösung für die betreffende Schicht zugefügt wird. Die Auswahl des geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmittel hängt von der jeweiligen Löslichkeit der Verbindung ab.

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

Hydrophobe Verbindungen können auch unter Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln, soge-
 40 nannten 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 Lösungsmittel können Oligomere oder Polymere, sogenannte polymere Ölbildner Verwendung finden.

Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Gießlösung eingebracht werden.
 45 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, Benzoe-
 50 säureester, Alkylamide, Fettsäureester und Trimesinsäureester.

Ein farbfotografisches Material umfaßt typischerweise mindestens eine rotempfindliche Emulsions-
 schicht, mindestens eine grünempfindliche Emulsionsschicht und mindestens eine blauempfindliche Emul-
 sionsschicht auf einem 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.
 55 blauempfindlichen Emulsionsschichten eingearbeitet. Es können jedoch auch unterschiedliche Kombinationen verwendet werden.

Jede der für einen Spektralbereich 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 Entwicklungsoxidationsprodukten 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 der höheren Empfindlichkeit vom 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 alle niedrigempfindlichen Schichten jeweils zu einem Schichtpaket zusammengefaßt sein (DE-A 1 958 709, DE-A 2 530 645, DE-A 2 622 922).

Auch Schichtanordnungen, bei denen mehr als zwei Teilschichten für den gleichen Spektralbereich empfindlich sind, z.B. eine hoch-, eine mittel- und eine niedrigempfindliche Teilschicht, haben sich als vorteilhaft erwiesen. Dabei können z.B. die mittel- und die niedrigempfindliche Teilschicht zusammengefaßt sein, während die höchstempfindliche Teilschicht für den gleichen Bereich zusammen mit den höchstempfindlichen Teilschichten der anderen Spektralbereiche darüber alternierend angeordnet sein kann. Es können auch zwischen den Schichten mit gleicher Farbsensibilität lichtunempfindliche Zwischenschichten angebracht werden.

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

UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen einerseits die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch UV-reiches Tageslicht schützen und andererseits als Filterfarbstoffe das UV-Licht im Tageslicht bei der Belichtung absorbieren und so die Farbwiedergabe eines Films verbessern. Üblicherweise werden für die beiden Aufgaben Verbindungen unterschiedlicher Struktur eingesetzt. Beispiele sind arylsubstituierte Benzotriazolverbindungen (US-A 3 533 794), 4-Thiazolidonverbindungen (US-A 3 314 794 und 3 352 681), 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 ultraviolettabsorbierende Kuppler (wie Blaugrünkuppler des α -Naphtholtyps) und ultraviolettabsorbierende 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.

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 μm . Die Abstandshalter sind wasserunlöslich und können alkalilöslich oder alkalilöslich sein, wobei die alkalilöslichen im allgemeinen im alkalischen Entwicklungsbad aus dem fotografischen Material entfernt werden. Beispiele für geeignete Polymere sind Polymethylmethacrylat, Copolymere aus Acrylsäure und Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat.

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

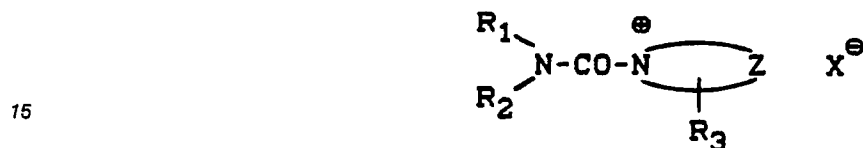
Vorzugsweise werden die Bindemittel des erfindungsgemäßen Materials mit Soforthärtern gehärtet.

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; Photogr. Sci. Eng. (1972), 449).

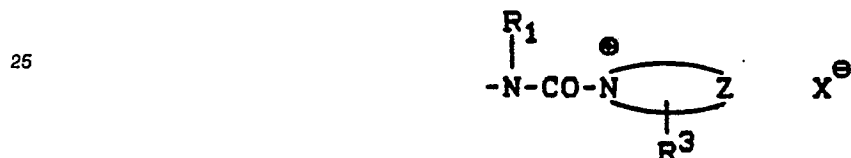
- 5 Bei diesen mit Gelatine-sehr schnell reagierenden Härtungsmitteln handelt es sich z.B. um Carbamoyl-pyridiniumsalze, die mit freien Carboxylgruppen der Gelatine zu reagieren vermögen, so daß letztere mit freien Aminogruppen der Gelatine unter Ausbildung von Peptidbindungen und Vernetzung der Gelatine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

10 Geeignete Beispiele für Soforthärter sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formeln
(a)



worin

- 20 R_1 Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,
 R_2 die gleiche Bedeutung wie R_1 hat oder Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Alkaralkyl bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel



- 30 verknüpft ist, oder

R_1 und R_2 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_1 - C_3 -Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,
 R_3 für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, $-NR_4-COR_5$, $-(CH_2)_m-NR_8R_9$, $-(CH_2)_n-CONR_{13}R_{14}$ oder



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

R_4 , R_6 , R_7 , R_9 , R_{14} , R_{15} , R_{17} , R_{18} , und R_{19} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,

R_5 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder NR_6R_7 ,

45 R_8 $-COR_{10}$

R_{10} $NR_{11}R_{12}$

R_{11} C_1 - C_4 -Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R_{12} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R_{13} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

50 R_{16} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, COR_{18} oder $CONHR_{19}$,

m eine Zahl 1 bis 3

n eine Zahl 0 bis 3

p eine Zahl 2 bis 3 und

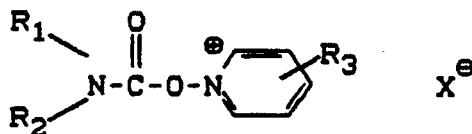
Y O oder NR_{17} bedeuten oder

55 R_{13} und R_{14} 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_1 - C_3 -Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

Z die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenen-

falls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und $X^{\ominus}$ ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist;

(b)



worin

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

Auf der Rückseite und/oder auf der Oberfläche der erfindungsgemäßen Materialien können Antistatika zur Verminderung der elektrostatischen Aufladung angebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Materialien werden nach den dafür empfohlenen Prozessen in üblicher Weise verarbeitet.

Herstellung der in den Schichtaufbau-Beispielen 1 und 2 verwendeten Emulsionen:

Emulsion 1 (Vergleich, langsam entwickelnd, hochempfindlich)

Eine hochempfindliche AgBrI-Emulsion mit 11 Mol-% Iodid wurde hergestellt, indem die Silbernitratlösung in eine Lösung einlief, die neben Kaliumbromid und Kaliumiodid Gelatine enthielt. Die Temperatur betrug 70 °C, der pH-Wert 6,5 und der pAg-Wert am Schluß der Fällung 8,7.

Nach der Fällung des Silberhalogenids wurde der Emulsion Polystyrolsulfonsäure zugesetzt, die Temperatur auf 25 °C gebracht und der pH-Wert auf 3,5 abgesenkt. Die Emulsion flockte hierbei aus und wurde solange gewaschen, bis der pAg-Wert 7,5 betrug.

Die Redispergierung erfolgte durch Hochstellen des pH-Wertes auf 6,5 und Erwärmen der Emulsion auf 40 °C. Der Emulsion wurde Gelatine zugesetzt, bis das Gelatine/Silberverhältnis 0,7 betrug. Die Emulsion wurde dann unter Zugabe von Schwefelverbindungen und Goldsalzen bis zur optimalen Empfindlichkeit gereift. Der mittlere Korndurchmesser der polydispersen Emulsion betrug 0,9 µm. Die elektronenmikroskopische Betrachtung zeigte, daß neben kompakten Kristallen auch plattenförmige Kristalle vorhanden waren.

Die Silberhalogenidkonzentration ist äquivalent 100 g AgNO₃ pro kg Emulsion.

Der Emulsion wurde wie im Schichtaufbau-Beispiel 1A angegeben stabilisiert, mit den in Schicht Nr. 4 von Aufbau 1A angegebenen Zusätzen versetzt (bezogen auf 100 g AgNO₃) und mit einem Auftrag von 6,0 g AgNO₃ pro m² vergossen.

Emulsion 2 (Vergleich, langsam entwickelnd, niedrig empfindlich)

Eine wenig empfindliche AgBrI-Emulsion mit 8 Mol-% Iodid wurde hergestellt durch gleichzeitigen Einlauf einer 2 molaren Silbernitratlösung und einer 2 molaren Kaliumbromidlösung in eine Gelatinelösung, die zusätzlich noch Kaliumbromid und die entsprechende Menge Kaliumiodid enthielt. Die Temperatur betrug 55 °C, der pAg-Wert wurde während der Fällung konstant bei 8,3 gehalten. Nach der Fällung des Silberhalogenids wurde wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren.

Es wurden Kristalle mit vorzugsweise kubischer Form erhalten, wobei der mittlere Korndurchmesser 0,45 µm betrug. Die Silberhalogenidkonzentration ist äquivalent 100 g AgNO₃ pro kg Emulsion.

Die Emulsion wurde wie in Schichtaufbau 1A angegeben stabilisiert, mit den in Schicht Nr. 3 von Aufbau 1A angegebenen Zusätzen versetzt (bezogen auf 100 g AgNO₃) und mit einem Auftrag von 4,0 g AgNO₃ pro m² vergossen.

Emulsion 3 (schnell entwickelnd, hochempfindlich)

Eine hochempfindliche Silberbromidiodidemulsion mit einem Gehalt von 7 Mol-% Iodid wurde hergestellt durch Mischen einer wäßrigen Gelatinelösung mit KBr (pBr 1,45) und 350 mg 1,8-Dihydroxy-3,6-dithiaoctan als Silberhalogenidlösungsmittel. Die Temperatur wurde auf 70 °C gebracht. In diese Lösung wurden gleichzeitig eine wäßrige AgNO₃-Lösung und eine Mischung von KBr und KI, gelöst in Wasser, einlaufen gelassen, wobei der AgNO₃-Gehalt 30 % der gesamten Silbermenge und die KI-Menge 24 Mol-%, bezogen auf das zugesetzte Silbernitrat betrug. In einem weiteren Zulauf wurden die restlichen 70 % der Silbernitratlösung gleichzeitig mit KBr-Lösung einlaufen gelassen, wobei der pBr-Wert auf 1,45 gehalten wurde. Der Zulauf erfolgte mit steigender Strömungsgeschwindigkeit, wobei der Zulauf um den Faktor 6 gesteigert wurde. Die Silberhalogenid-Konzentration ist äquivalent 100 g AgNO₃ pro kg.

Die Emulsion wurde wie die Emulsionen 1 und 2 stabilisiert, mit den in Schicht Nr. 13 von Schichtaufbau 2C angegebenen Zusätzen versetzt (bezogen auf 100 g AgNO₃) und mit einem Auftrag von 6,0 g AgNO₃ pro m² vergossen.

Emulsion 4 (schnell entwickelnd, niedrigempfindlich)

Eine wenig empfindliche AgBrI-Emulsion mit 5 Mol-% Iodid wurde hergestellt durch Mischen einer wäßrigen Gelatinelösung mit der berechneten Menge an KI und KBr, wobei der pBr-Wert auf 1,65 eingestellt wurde. Die Temperatur wurde auf 55 °C eingestellt und die Silbernitratlösung, sowie die äquimolare Kaliumbromidlösung in 15 min einlaufen gelassen. Es wurden würfelförmige Kristalle mit einem mittleren Durchmesser von 0,42 µm erhalten, wobei 90 % der Körner von der mittleren Korngröße um nicht mehr als ± 60 % abwichen. Die Silberhalogenidkonzentration ist äquivalent 100 g AgNO₃ pro kg Emulsion. Die Silberhalogenidkonzentration ist äquivalent 100 g AgNO₃ pro kg Emulsion. Die Emulsion wurde wie die Emulsionen 1 und 2 stabilisiert, mit den in Schicht Nr. 3 von Schichtaufbau 1D angegebenen Zusätzen versetzt (bezogen auf 100 g AgNO₃) und mit einem Auftrag von 4,0 g AgNO₃ vergossen.

Emulsion 5 (Vergleich, hochempfindlich, langsam entwickelnd)

Eine 12 Mol-% Iodid enthaltende plättchenförmige Emulsion wurde hergestellt durch Mischen einer 1 gew.-%igen Gelatinelösung mit soviel KBr, daß ein pBr von 1,0 erreicht wurde. In diese Lösung lief bei 55 °C eine 1,2 molare AgNO₃-Lösung und eine 1,2 molare KBr-Lösung in 5 min. ein und zwar in einer Menge, die 2,5 % des gesamten für die Emulsionsherstellung verwendeten Silbers entsprach. Danach wurde der pBr-Wert mit AgNO₃ auf 1,36 hochgestellt. Im weiteren Verlauf wurde nun eine Mischung von 1,06 Mol KBr und 0,14 Mol KI gleichzeitig mit 1,2 Mol AgNO₃ in 52 min mit steigender Zudosierung zugeführt. Insgesamt wurden 205 g AgNO₃ verbraucht.

Die Gelatinesilberhalogenidemulsion wurde geflockt, gewaschen, redispersiert und es wurde weitere Gelatine zugesetzt. Danach wurde mit Schwefel- und Goldverbindungen optimal gereift. Die Silberbromidiodidkörner enthielten 12 Mol-% Iodid und zeigten vorzugsweise plättchenförmige Kristalle mit einem mittleren Korndurchmesser von 1,85 µm. Die Dicke betrug etwa 0,15 bis 0,20 µm. Die Silberhalogenidkonzentration ist äquivalent 100 g AgNO₃ pro kg Emulsion.

Die Emulsion wurde wie die Emulsionen 1 und 2 stabilisiert, mit den in Schicht Nr. 9 von Schichtaufbau 2A angegebenen Zusätzen versehen (bezogen auf 100 g AgNO₃) und mit einem Auftrag von 6,0 g AgNO₃ pro m² vergossen.

Emulsion 6 (hochempfindlich, schnell entwickelnd)

Eine plättchenförmige Kristalle enthaltende Emulsion die 8 Mol-% Iodid enthielt, wurde analog Emulsion 5 hergestellt; jedoch wurde bei der Fällung mit der Mischung aus KBr und KI nur 65 % des gesamten AgNO₃ verbraucht. Danach wurde wiederum mit einer 1,2 molaren KBr-Lösung und der restlichen 1,2 molaren AgNO₃-Lösung bis zum Ende weitergefällt.

Die Emulsion wurde geflockt, gewaschen, redispersiert und es wurde zusätzlich Gelatine zugesetzt und mit Schwefel- und Goldsalzen optimal gereift.

Die Silberbromidiodidkristalle enthielten 8 Mol-% Iodid und wiesen vorzugsweise plättchenförmige Gestalt mit einem mittleren Korndurchmesser von 1,8 µm auf. Die Dicke betrug etwa 0,12 µm.

Die Silberhalogenidkonzentration ist äquivalent 100 g AgNO₃ pro kg Emulsion.

Die Emulsion wurde wie Emulsionen 1 und 2 stabilisiert, mit den in Schicht 9 von Schichtaufbau 2D

angegebenen Zusätzen versehen (bezogen auf 100 g AgNO_3) und mit einem Auftrag von 6,0 g AgNO_3 pro m^2 vergossen.

5 Emulsion 7 (schnell entwickelnd, niedrigempfindlich)

Eine feinkörnige, wenig empfindliche Emulsion, deren Silberhalogenidkristalle aus mehreren Schichten mit unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung besteht, wurde nach dem Doppeleinlaufverfahren unter Verwendung von Methylimidazol als Silberhalogenidlösungsmittel bei einem pAg-Wert von 8 hergestellt. Zur Keimbildung wurde eine 0,5 molare AgNO_3 -Lösung und eine 0,5 molare KBr-Lösung gleichzeitig bei 63 °C in die Gelatinelösung einlaufen gelassen, bis 10 % des Gesamtsilbers verbraucht waren. Danach wurde in einem 2. Doppeleinlauf mit einer 2 molaren AgNO_3 -Lösung und einer weiteren Lösung, die 1,76 Mol an KBr und 0,24 Mol an KI enthielt, weitere 60 % des Silbers zur Kristallbildung zugeführt.

Im 3. Doppeleinlauf wurden mit einer 2 molaren AgNO_3 -Lösung und einer 2 molaren KBr-Lösung weitere 30 % des Silbers zugefällt. Es wurden kubische Kristalle mit einem Gesamtgehalt von 7 Mol-% Iodid erhalten, die eine Kantenlänge von 0,5 μm aufwiesen. Der Silberhalogenidkristall besteht aus drei Zonen, wobei der Kern aus reinem AgBr besteht, dann folgt eine Zone die 12 Mol-% Iodid enthält und eine äußere Zone, welche wiederum aus reinem AgBr besteht.

Die Emulsion wurde wie üblich geflockt, gewaschen und nach Zugabe weiterer Gelatine optimal mit Schwefel- und Goldverbindungen gereift. Die Silberhalogenidkonzentration ist äquivalent 100 g AgNO_3 pro kg Emulsion.

Die Emulsion wurde wie die Emulsionen 1 und 2 stabilisiert, mit den in Schicht 3 von Schichtaufbau 2D angegebenen Zusätzen versehen (bezogen auf 100 g AgNO_3) und mit einem Auftrag von 2,5 g AgNO_3 pro m^2 vergossen.

Emulsion 8 (schnell entwickelnd, niedrigempfindlich)

Eine feinkörnige niedrigempfindliche Emulsion wurde wie in Beispiel 7 hergestellt, wobei jedoch zusätzlich eine AgClBr-Schicht eingebaut wurde. Der Aufbau des fertigen Kristalls wies folgende Zusammensetzung auf: Innerste Schicht (34 %): AgBr, 2. Schicht (36 %): AgBrI mit 20 Mol-% Iodid, 3. Schicht (4 %): AgClBr und 50 Mol-% Chlorid, äußerste Schicht (26 %): AgBrI und 5 Mol-% Iodid.

Die Kristalle waren würfelförmig mit einer Kantenlänge von 0,5 μm . Die Emulsion wurde geflockt, gewaschen, mit zusätzlicher Gelatine versehen und optimal mit Schwefelverbindungen und Goldsalzen gereift. Die Silberhalogenidkonzentration ist äquivalent 100 g AgNO_3 pro kg Emulsion.

Die Emulsion wurde wie die Emulsionen 1 und 2 stabilisiert, mit den in Schicht Nr. 7 von Schichtaufbau 2D angegebenen Zusätzen versehen (bezogen auf 100 g AgNO_3) und mit einem Auftrag von 1,0 g AgNO_3 pro m^2 vergossen.

Die unterschiedlich großen AgNO_3 -Aufträge bei den Emulsionsprüflingen 1 bis 8 mußten gewählt werden, um bei typgemäßer Farbentwicklung (= 195 sek.) gemäß dem nachfolgenden Meßverfahren eine genügend große Meßgenauigkeit zu erzielen.

Je 2 Prüflinge der Emulsionsschichten wurden hinter einem grauen Stufenkeil mit weißem Licht belichtet (Belichtungszeit 1/100") und in dem bei Schichtaufbaubeispiel 1 angegebenen Verarbeitungsprozeß verarbeitet: Je 1 Prüfling mit typgemäßer Farbentwicklungszeit (= 195 sek.) und je ein Prüfling mit der verkürzten Verarbeitungszeit von 65 Sekunden (= 1/3 Typzeit).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Man erkennt daraus, daß nur die Emulsionen 3,4,6,7 und 8 die erfindungsgemäßen Bedingungen erfüllen.

Tabelle 1

Emulsion Nr.	Maximaldichte $D_{\max}$ bei Typ- entwicklung (195")	Maximaldichte $D_{\max}$ bei 1/3 der Typzeit (65 sek)	rel. Maximaldichte $\frac{D_{\max}(65")}{D_{\max}(195")} \cdot 100[\%]$	Filter, hin- ter $D_{\max}$ ge- messen wurde
1	Vergleich	0,51	34	Rot
2	Vergleich	1,41	45	"
3	erfindungsg.	1,08	70	"
4	erfindungsg.	2,85	78	"
5	Vergleich	0,95	46	"
6	erfindungsg.	2,26	83	"
7	erfindungsg.	2,87	76	"
8	erfindungsg.	2,58	72	Gelb

Beispiel 1

Zum Aufzeigen der erfindungsgemäßen Vorteile werden vier Schichtaufbauten eines farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials hergestellt, wobei die im folgenden mit 1A, 1B und 1C genannten Schichtaufbauten als Vergleich dienen und 1D den erfindungsgemäßen Schichtaufbau darstellt.

Die einzelnen Schichtaufbauten sind nach folgenden Prinzipien konzipiert:

1A: Langsam entwickelnde Emulsionen (Nr. 1 und Nr. 2) und langsam kuppelnde Farbkuppler und DIR-Kuppler ($k < 10^4$ [l/Mol·sec]).

1B: Langsam entwickelnde Emulsionen (Nr. 1 und Nr. 2) wie bei 1A,
5 schnell kuppelnde Farbkuppler und DIR-Kuppler ($k < 10^4$ [l/Mol·sec]).

1C: schnell entwickelnde Emulsionen (Nr. 3 und Nr. 4), langsam kuppelnde Farb- und DIR-Kuppler wie bei 1A.

1D: schnell entwickelnde Emulsionen (Nr. 3 und Nr. 4) (wie bei 1C) und schnell kuppelnde Farb- und DIR-Kuppler (wie bei 1B).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

Farb-, DIR- und Maskenkuppler für Beispiel 1	$k < 10^4$ [1/Mol' sec]			$k > 10^4$ [1/Mol' sec]		
	Farbkuppler $k(x10^4)$ [1/Mol' sec]	DIR-Kuppler $k(x10^4)$ [1/Mol' sec]	Maskenkuppler $k(x10^4)$ [1/Mol' sec]	Farbkuppler $k(x10^4)$ [1/Mol' sec]	DIR-Kuppler $k(x10^4)$ [1/Mol' sec]	Maskenkuppler $k(x10^4)$ [1/Mol' sec]
3	C11	DIR-8	RM3	C3	DIR-2	RM1
	0,14	0,46	0,8	3,2	1,1	3,5
4	C9	-	RM3	C1	-	RM1
	0,66		0,8	7,0		3,5
6	M17	DIR-8	YM4	M11	DIR-5	YM2
	0,32	0,46	0,11	3,7	2,8	1,4
7	M16	-	YM6	M9	-	YM3
	0,42		0,18	7,0		3,0
9	Y27	DIR-10 + DIR-9		Y5	DIR-5 + DIR-2	
	0,011	0,34 0,9		4,4	2,8 1,1	
10	Y27			Y5		
	0,011			4,4		

Herstellung der Schichtaufbauten 1A bis 1D:

5 Auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat wurden jeweils folgende Schichten in der hier angegeben Reihenfolgen aufgetragen.

Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die äquivalenten Mengen an AgNO₃ angegeben.

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

Schichtaufbau 1A (Vergleich)

15

1. Schicht (Antihalo-Schicht)

0,2 g/m² schwarzes Kolloidales Silber

1,2 g/m² Gelatine

20 0,1 g/m² UV-Absorber UV 1

0,2 g/m² UV-Absorber UV 2

0,02 g/m² Trikresylphosphat

0,03 g/m² Dibutylphthalat

25 2. Schicht (Mikrat-Zwischenschicht)

0,25 g AgNO₃ einer Mikrat-Ag (Br,J)-Emulsion: mittlerer Korn- ϕ = 0,07 μ m, 0,5 Mol-% Iodid

1,0 g/m² Gelatine

0,05 g/m² farbiger Kuppler RM3

30 0,10 g/m² Trikresylphosphat

3. Schicht (niedrig-rotempfindliche Schicht)

2,8 g/m² AgNO₃ der spektral rotsensibilisierten Emulsion Nr. 2

35 1,8 g/m² Gelatine

0,6 g/m² farbloser Kuppler C11

0,03 g/m² DIR-Kuppler DIR-8

0,04 g/m² farbiger Kuppler RM3

0,36 g/m² Trikresylphosphat

40 0,16 g/m² Dibutylphthalat

4. Schicht (hoch-rotempfindliche Schicht)

2,4 g/m² AgNO₃ der spektral rotsensibilisierten Emulsion Nr. 1

45 1,5 g/m² Gelatine

0,12 g/m² farbloser Kuppler C9

0,02 g/m² farbiger Kuppler RM3

0,01 g/m² Trikresylphosphat

0,08 g/m² Dibutylphosphat

50

5. Schicht (Trennschicht)

0,8 g/m² Gelatine

0,05 g/m² 2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon

55 0,05 g/m² Trikresylphosphat

0,05 g/m² Dibutylphthalat

6. Schicht (niedrig-grünempfindliche Schicht)

- 1,8 g/m² AgNO₃ der spektral grünsensibilisierten Emulsion Nr. 2
 1,2 g/m² Gelatine
 0,52 g/m² farbloser Kuppler M17
 0,06 g/m² DIR-Kuppler DIR-8
 5 0,15 g/m² farbiger Kuppler YM4
 0,6 g/m² Trikresylphosphat

7. Schicht (hoch-grünempfindliche Schicht)

- 10 2,0 g/m² AgNO₃ der spektral grün sensibilisierten Emulsion Nr. 1
 1,2 g/m² Gelatine
 0,14 g/m² farbloser Kuppler M16
 0,04 g/m² farbiger Kuppler YM6
 0,20 g/m² Trikresylphosphat

15

8. Schicht (Gelbfilterschicht)

- 0,04 g/m² Gelbes kolloidales Silber, passiviert durch 6 mg 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol/g Ag
 0,8 g/m² Gelatine
 20 0,15 g/m² 2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon
 0,4 g/m² Trikresylphosphat

9. Schicht (niedrig-blauempfindliche Schicht)

- 25 0,65 g/m² AgNO₃ der spektral blausensibilisierten Emulsion Nr. 2
 1,0 g/m² Gelatine
 0,75 g/m² farbloser Kuppler Y27
 0,20 g/m² DIR-Kuppler DIR-10
 0,10 g/m² DIR-Kuppler DIR-9
 30 0,30 g/m² Trikresylphosphat
 0,25 g/m² Poly-ethylacrylat

10. Schicht (hoch-blauempfindliche Schicht)

- 35 1,05 g/m² AgNO₃ der spektral blausensibilisierten Emulsion Nr. 1
 0,8 g/m² Gelatine
 0,25 g/m² farbloser Kuppler Y27
 0,15 g/m² Trikresylphosphat
 0,15 g/m² Poly-ethylacrylat

40

11. Schicht (Schutzschicht)

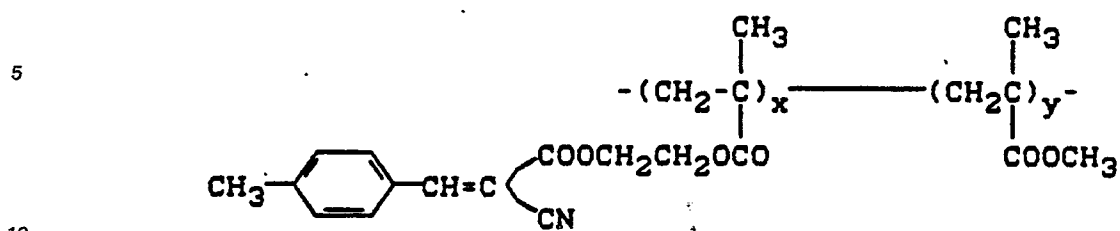
- 1,5 g/m² Gelatine
 0,1 g/m² UV-Absorber UV1
 45 0,2 g/m² UV-Absorber UV2
 0,02 g/m² Trikresylphosphat
 0,02 g/m² Dibutylphthalat

12. Schicht (Schutzschicht)

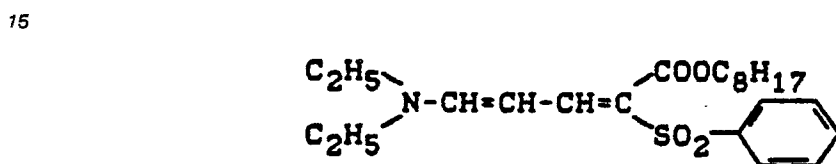
50

- 0,5 g/m² AgNO₃ einer Mikrat-Ag(Br,J)-Emulsion, mittlerer Korn- ϕ 0,07 μ m, 0,5 Mol-% Iodid,
 1,2 g/m² Gelatine
 0,4 g/m² Härtungsmittel
 1,0 g/m² Formaldehydfänger
 55 0,25 g/m² Polymethacrylat-Teilchen vom mittleren Durchmesser um 1,5 μ m

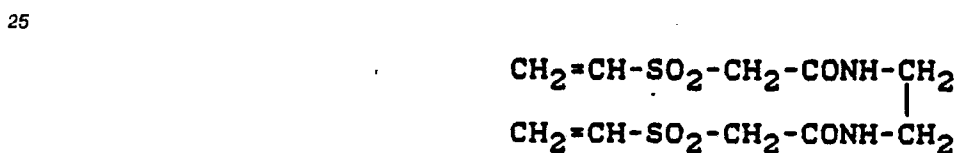
UV-Absorber UV-1

Gewichtsverhältnis: $x : y = 7 : 3$

UV-Absorber UV-2



Härtungsmittel



Formaldehydfänger

45 Schichtaufbau 1B (Vergleich)

Wie Schichtaufbau 1A, jedoch:

50 in der 2. Schicht:0,05 g/m² farbiger Kuppler RM1 (statt RM3)in der 3. Schicht:

55

0,6 g/m² farbloser Kuppler C3 (statt C11)0,03 g/m² DIR-Kuppler DIR-2 (statt DIR-8)0,04 g/m² farbiger Kuppler RM1 (statt RM3)

in der 4. Schicht

0,12 g/m² farbloser Kuppler C1 (statt C9)
0,02 g/m² farbiger Kuppler RM1 (statt RM3)

5

in der 6. Schicht:

0,4 g/m² farbloser Kuppler M11 (statt M17)
0,06 g/m² DIR-Kuppler DIR-5 (statt DIR-8) 0,15 g/m² farbiger Kuppler YM2 (statt YM4)

10

in der 7. Schicht:

0,14 g/m² farbloser Kuppler M9 (statt M16)
0,04 g/m² farbiger Kuppler YM3 (statt YM6)

15

in der 9. Schicht:

0,75 g/m² farbloser Kuppler Y5 (statt Y27)
0,02 g/m² DIR-Kuppler DIR-5 (statt DIR-10)
0,10 g/m² DIR-Kuppler DIR-2 (statt DIR-9)

20

in der 10. Schicht:

0,25 g/m² farbloser Kuppler Y5 (statt Y27)

25

Schichtaufbau 1C (Vergleich)

wie Schichtaufbau 1A, jedoch

30

in der 3. Schicht

2,8 g/m² AgNO₃ der spektral rotsensibilisierten Emulsion Nr. 4 (statt Emulsion Nr. 2)

35

in der 4. Schicht

2,4 g/m² AgNO₃ der spektral rotsensibilisierten Emulsion Nr. 3 (statt Emulsion Nr. 1)

in der 6. Schicht

40

1,8 g/m² AgNO₃ der spektral grünsensibilisierten Emulsion Nr. 4 (statt Emulsion Nr. 2)

in der 7. Schicht

45

2,0 g/m² AgNO₃ der spektral grünsensibilisierten Emulsion Nr. 3 (statt Emulsion Nr. 1)

in der 9. Schicht

0,65 g/m² AgNO₃ der spektral blausensibilisierten Emulsion Nr. 4 (statt Emulsion Nr. 2)

50

in der 10. Schicht

1,05 g/m² AgNO₃ der spektral blausensibilisierten Emulsion Nr. 3 (statt Emulsion Nr. 1)

55

Schichtaufbau 1D (erfindungsgemäß)

Wie Schichtaufbau 1B, jedoch mit den in Schichtaufbau 1C verwendeten, schnell entwickelnden Emulsionen:

Emulsion Nr. 4 in der 3., 6. und 9. Schicht

Emulsion Nr. 3 in der 4., 7. und 10. Schicht

(Mengen wie bei Schichtaufbau A bis C angegeben).

5 Nach Belichtung hinter einem grauen Stufenkeil (Belichtungszeit = $1/100''$) wurden Proben der Aufbauten 1A bis 1D nach dem im folgenden beschriebenen Color-Negativ-Verarbeitungsverfahren verarbeitet:

10	Farbentwicklung	3 min 15 sec	38,0 °C
	Bleichen	4 min 20 sec	38,0 °C
	Wässern	1 min 05 sec	38,0 °C
	Fixieren	4 min 20 sec	38,0 °C
	Waschen	3 min 15 sec	38,0 °C
	Stabilisierung	1 min 05 sec	24,0 °C
15	Trocknen		<43 °C
		17 min 20 sec	

Die Farbentwicklungs-, Bleich-, Fixier- und Stabilisierungsbäder hatten folgende Zusammensetzung. Die Mengenangaben beziehen sich auf 1000 ml.

20	Farbentwicklungsbad:	
	Natriumtripolyphosphat	2,0 g
	Natriumsulfit (wasserfrei)	2,0 g
25	Natriumhydrogencarbonat	8,0 g
	Kalium- oder Natriumhydrogensulfat	7,0 g
	Kaliumbromid	1,8 g
	Kalium- oder Natriumcarbonat (wasserfrei)	30,0 g
	Hydroxylaminsulfat	3,0 g
30	N ¹ -Ethyl-N ¹ -(2-hydroxyethyl)-3-methyl-1,4-phenylendiammoniumsulfat (Monohydrat) = $\text{J}^{\wedge}\text{CD}$	2,6 g
4	Wasser, um auf 1000 ml aufzufüllen	
	pH = 10,2	

35	Bleichbad:	
	Ethylendiamintetraessigsäure (Natrium-Eisen-Salz)	100,0 g
40	Kaliumbromid	50,0 g
	20 %ige Ammoniaklösung	6,0 ml
	Wasser, um auf 1000 ml aufzufüllen	
	pH = 5,9-6,1	

45	Fixierbad:	
	Ammoniumthiosulfat	120,0 g
50	Natriumsulfit (wasserfrei)	20,0 g
	Kaliummetabisulfit (kristallin)	20,0 g
	Wasser, um auf 1000 ml aufzufüllen	

55

Stabilisierbad:	
Sulfobernsteinsäuredi-n-octylester (10 %ige Lösung)	10,0 ml
Formalin 35-37 %ig	6,0 ml
Wasser, um auf 1000 ml aufzufüllen	

5

- Verarbeitungs-Schwankungen wurden dabei simuliert durch
 Variation der Entwicklungszeit (Typ-Zeit = 195 sec.; ± 30 sec.)
 Variation der Entwicklungstemperatur (Typ-Temp. = 38°C ; $\pm 2^{\circ}$)
 Variation des Entwickler-pH-Wertes (Typ-pH = 10,2; $\pm 0,2$)
 Variation der Entwickler-Konzentration ($\pm 20\%$)
 Variation des KBr-Gehalts im Entwickler (Typ = 1,8 g/l; $\pm 0,5$ g)

In Figur 1 sind die Abweichungen von Empfindlichkeit, Gradation (bei Farbdichte = 1,0 über Schleier) und Schleier bei Variation dieser Entwicklungsparameter gegenüber den bei genauer Typ-Verarbeitung erhaltenen Werten dargestellt. Im einzelnen zeigen die Diagramme von Figur 1 die Variationen der folgenden Entwicklungsparameter:

- 1a: Variation der Entwicklungszeit ± 30 sec.
 1b: Variation der Entwicklungstemperatur $\pm 2^{\circ}\text{C}$
 1c: Variation der Entwickler-pH-Wertes $\pm 0,2$
 1d: Variation der Entwicklerkonzentration $\pm 20\%$
 1e: Variation des Kaliumbromidgehalts im Entwickler $\pm 0,5$ g/l.

Man erkennt aus diesen Diagrammen, daß der erfindungsgemäße Schichtaufbau 1D viel resistenter gegen die Abweichungen von den exakten Typ-Bedingungen ist als die Vergleichsaufbauten 1A bis 1C.

Es wäre zu erwarten gewesen, daß durch Einsatz der schnell entwickelten Emulsionen die Kanteneffekte und die Interimage-Effekte vermindert werden. Überraschenderweise wurde gefunden, daß dies fast nicht auftritt, wenn man diese schnellentwickelten Emulsionen mit schnellen Farb- und DIR-Kuppler kombiniert.

An diesen vier Schichtaufbauten 1A bis 1D wurde außerdem die Größe der "Kanten-Effekte" wie bei T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4. Aufl. Macmillan Publ. Co. Inc. New York/London (1977) S. 609-614 beschrieben, (zur Vermeidung der Lichtstreuung) mittels Röntgenbestrahlung bestimmt: Auf je eine Probe der Schichtaufbauten 1A bis 1D wurde jeweils mit gleicher Röntgendosis sowohl ein Makrofeld als auch ein $30\text{ }\mu\text{m}$ breiter Spalt aufbelichtet. Danach wurden die Proben nach dem aus "The British Journal of Photography", 1974, Seiten 597 und 598 bekannten Color-Negativ Verfahren verarbeitet. Die an diesen Proben gemessene Dichtedifferenz zwischen Spalt (= Mikrodichte) und dem Makrofeld (= Makrodichte) bei derjenigen Röntgendosis, welche die Makrodichte = 1,0 (über Schleier) ergibt, dient in Tabelle 4 als Maß für die Größe des Kanten-Effekts.

Auch der die Farbqualität verbessernde Interimage-Effekt bleibt durch die erfindungsgemäße Kombination 1D erhöht. Als Interimage-Effekt ist in Tabelle 4 beispielsweise eingetragen, um wieviel Prozent die Purpurgradation (oder Blaugrüngradation) bei Grünbelichtung (oder Rotbelichtung) größer ist als bei additiver Weißbelichtung an derjenigen Stelle der Farbdichtekurve, wo die bei additiver Weißbelichtung erhaltene Farbdichte $D = 1,0$ (über Schleier) beträgt.

Die Verarbeitung der Schichtaufbauten bei Bestimmung des Interimage-Effekts erfolgt im gleichen Color-Negativ-Prozeß wie oben bei Bestimmung des Kanteneffekts angegeben.

45

Tabelle 3

50

55

Schichtaufbau	Kanteneffekt bei Makrodichte = 1,0 (über Schleier)		IEE (%) bei Makrodichte = 1,0 (über Schleier)	
	Blaugrün	Purpur	Blaugrün	Purpur
1A	0,48	0,42	40	38
1B	0,32	0,28	30	26
1C	0,22	0,19	20	18
1D	0,47	0,40	40	37

Man erkennt aus dieser Tabelle, daß die Kanteneffekte und die Interimage-Effekte des erfindungsgemäßen Aufbaus 1D gegenüber dem Vergleichsaufbau 1A (im Gegensatz zu 1B und 1C) überraschenderweise praktisch nicht verkleinert werden.

5

Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 werden vier Schichtaufbauten miteinander verglichen, wobei die Schichtaufbauten 2A, 2B und 2C als Vergleich dienen und 2D den erfindungsgemäßen Schichtaufbau darstellt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 4

Farb-, DIR- und Maskenkuppler für Beispiel 2	$k < 10^4$ [1/Mol•sec]				$k > 10^4$ [1/Mol•sec]		
	Farbkuppler $k(x10^4)$ [1/Mol•sec]	DIR-Kuppler $k(x10^4)$ [1/Mol•sec]	Maskenkuppler $k(x10^4)$ [1/Mol•sec]		Farbkuppler $k(x10^4)$ [1/Mol•sec]	DIR-Kuppler $k(x10^4)$ [1/Mol•sec]	Maskenkuppler $k(x10^4)$ [1/Mol•sec]
3	C12	DIR-9 + DIR-10	RM4		C7	DIR-1 + DIR-2	RM1
	0,08	0,9 0,34	0,17		1,3	4,2 1,1	3,5
9	C10	DIR-9	RM4		C6	DIR-2	RM1
	0,19	0,9	0,17		2,5	1,1	3,5
5	M19	DIR-10	YM6		M2	DIR-2	YM1
	0,03	0,34	0,18		3,5	1,1	1,2
11	M17	DIR-10	YM6		M1	DIR-2	YM1
	0,32	0,34	0,18		6,7	1,1	1,2
7	Y36	DIR-9	-		Y1	DIR-7	-
	0,01	0,9	-		5,0	1,5	-
13	Y28	DIR-8	-		Y7	DIR-2	-
	0,038	0,46	-		7,0	1,1	-

Herstellung der Schichtaufbauten 2A bis 2D

5 Schichtträger, Mengenangaben und Stabilisierung der Emulsionen wie bei Beispiel 1.

Schichtaufbau 2A (Vergleich)

10

1. Schicht (Antihalo-Schicht)

wie bei Beispiel 1 (siehe Aufbau 1A).

15 2. Schicht (Mikrat-Zwischenschicht)

0,4 g/m² AgNO₃ einer Mikrat-Ag(BrJ)-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,05 µm, 2 Mol-% Iodid

1,2 g/m² Gelatine

0,08 g/m² farbiger Kuppler RM 4

20 0,15 g/m² Dibutylphthalat

3. Schicht (niedrig-roteempfindliche Schicht)

2,0 g/m² AgNO₃ der spektral rotsensibilisierten Emulsion Nr. 2

25 2,0 g/m² Gelatine

0,58 g/m² farbloser Kuppler C12

0,02 g/m² DIR-Kuppler DIR 9

0,02 g/m² DIR-Kuppler DIR 10

0,05 g/m² farbiger Kuppler RM 4

30 0,40 g/m² Trikresylphosphat

0,15 g/m² Dibutylphthalat

4. Schicht (Trennschicht)

35 0,8 g Gelatine

0,05 g 2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon

0,05 g Trikresylphosphat

0,05 g Dibutylphthalat

40 5. Schicht (niedrig-grünempfindliche Schicht)

1,8 g/m² AgNO₃ der spektral grünsensibilisierten Emulsion Nr. 2

1,6 g/m² Gelatine

0,45 g/m² farbloser Kuppler M19

45 0,05 g/m² DIR-Kuppler DIR-10

0,12 g/m² farbiger Kuppler YM 6

0,52 g/m² Trikresylphosphat

6. Schicht (Gelbfilterschicht)

50

0,02 g gelbes kolloidales Silber, passiviert durch 6 mg 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol/g AgNO₃ 0,8 g Gelatine

0,15 g 2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon

0,2 g Trikresylphosphat

55 7. Schicht (niedrig-blauempfindliche Schicht)

0,65 g/m² der spektral blausensibilisierten Emulsion Nr. 2

1,95 g/m² Gelatine

0,85 g/m² farbloser Kuppler Y 36
 0,15 g/m² DIR-Kuppler DIR-9
 0,90 g/m² Trikresylphosphat

5 8. Schicht (Trennschicht)

wie 4. Schicht

9. Schicht (hoch-rotempfindliche Schicht)

10 2,2 g/m² AgNO₃ der spektral rotsensibilisierten Emulsion Nr. 5
 1,2 g/m² Gelatine
 0,20 g/m² farbloser Kuppler C 10
 0,01 g/m² DIR-Kuppler DIR-9
 15 0,02 g/m² farbiger Kuppler RM 4
 0,15 g/m² Trikresylphosphat
 0,10 g/m² Dibutylphthalat

10. Schicht (Trennschicht)

20 wie 4. Schicht

11. Schicht (hoch-grünempfindliche Schicht)

25 2,0 g/m² AgNO₃ der spektral grünsensibilisierten Emulsion Nr. 5
 1,2 g/m² Gelatine
 0,16 g/m² farbloser Kuppler M17
 0,01 g/m² DIR-Kuppler DIR-10
 0,03 g/m² farbiger Kuppler YM 6
 30 0,15 g/m² Trikresylphosphat

12. Schicht (Gelbfilterschicht)

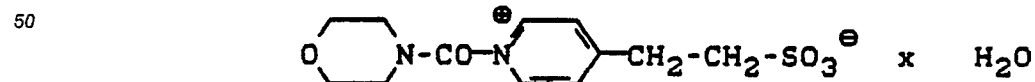
wie 6. Schicht.

35 13. Schicht (hoch-blauempfindliche Schicht)

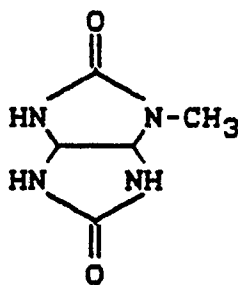
0,85 g/m² AgNO₃ der spektral blausensibilisierten Emulsion Nr. 5
 1,2 g/m² Gelatine
 40 0,15 g/m² farbloser Kuppler Y 28
 0,01 g/m² DIR-Kuppler DIR-8
 0,25 g/m² Trikresylphosphat

14. Schicht (Schutz-und Härtungsschicht)

45 0,5 g/m² AgNO₃ einer Mikrat-Ag(Br,J)-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,07 µm, 0,5 Mol-% Iodid,
 1,2 g/m² Gelatine
 0,4 g/m² Härtungsmittel der Formel



55 1,0 g/m² Formaldehydfänger der Formel



5

10

0,08 g/m² Dibutylphthalat

0,24 g/m² UV-Absorbergemisch gemäß 1. Schicht

0,25 g/m² Polymethacrylat-Teilchen mit mittleren Teilchendurchmesser von 1,45 µm

15

Schichtaufbau 2B (Vergleich)

wie Schichtaufbau 2A, jedoch:

20

in der 2. Schicht:

0,08 g/m² farbiger Kuppler RM 1 (statt RM 4)

25

in der 3. Schicht:

0,58 g/m² farbloser Kuppler C 7 (statt C 12)

0,02 g/m² DIR-Kuppler DIR 1 (statt DIR 9)

0,02 g/m² DIR-Kuppler DIR 2 (statt DIR 10)

30

0,05 g/m² farbiger Kuppler RM 1 (statt RM 4)

in der 5. Schicht:

0,45 g/m² farbloser Kuppler M 2 (statt M 19)

35

0,05 g/m² DIR-Kuppler DIR 2 (statt DIR 10)

0,12 g/m² farbiger Kuppler YM 1 (statt YM 6)

in der 7. Schicht:

40

0,85 g/m² farbloser Kuppler Y 1 (statt Y 36)

0,15 g/m² DIR-Kuppler DIR 7 (statt DIR 8)

in der 9. Schicht:

45

0,20 g/m² farbloser Kuppler C 6 (statt C 10)

0,01 g/m² DIR-Kuppler DIR 2 (statt DIR 9)

0,02 g/m² farbiger Kuppler RM 1 (statt RM 4)

in der 11. Schicht:

50

0,16 g/m² farbloser Kuppler M 1 (statt M 18)

0,01 g/m² DIR-Kuppler DIR 2 (statt DIR 10)

0,03 g/m² farbiger Kuppler YM 1 (statt YM 6)

55

in der 13. Schicht:

0,15 g/m² farbloser Kuppler Y 7 (statt Y 28)

0,01 g/m² DIR-Kuppler DIR 2 (statt DIR 8)

Schichtaufbau 2C (Vergleich)

Wie Schichtaufbau 2A, jedoch:

5

in der 3. Schicht:

2,0 g/m² AgNO₃ der spektral rotsensibilisierten Emulsion Nr. 7 (statt Nr. 2)

10 in der 5. Schicht:

1,8 g/m² AgNO₃ der spektral grünsensibilisierten Emulsion Nr. 7 (statt Nr. 2)

in der 7. Schicht:

15

0,65 g/m² AgNO₃ der spektral blausensibilisierten Emulsion Nr. 8 (statt Nr. 2)

in der 9. Schicht:

20 2,2 g/m² AgNO₃ der spektral rotsensibilisierten Emulsion Nr. 6 (statt Nr. 5),
10 mg/m² des Entwicklungsbeschleunigers E 1

in der 11. Schicht:

25 2,0 g/m² AgNO₃ der spektral grünsensibilisierten Emulsion Nr. 6 (statt Nr. 5)
10 mg/m² des Entwicklungsbeschleunigers E 1

in der 13. Schicht:

30 0,85 g/m² AgNO₃ der spektral blausensibilisierten Emulsion Nr. 3 (statt Nr. 5)
5 mg/m² des Entwicklungsbeschleunigers E 1Schichtaufbau 2D (erfindungsgemäß)

35 Wie Schichtaufbau 2B, jedoch mit den im Schichtaufbau 2C verwendeten, schnell entwickelnden Emulsionen.

Die Proben der Schichtaufbauten 2A bis 2D wurden belichtet und verarbeitet wie diejenigen von Beispiel 1.

40 In Figur 2 sind die Abweichungen von Empfindlichkeit, Gradation (bei Farbdichte = 1,0 über Schleier) und Schleier bei Variation der Entwicklungsparameter gegenüber denjenigen Werten, die bei typgemäßer Verarbeitung erhalten worden sind, dargestellt.

Im einzelnen zeigen die Diagramme von Figur 2 die Variationen der folgenden Entwicklungsparameter:

- 1a: Variation der Entwicklungszeit ± 30 sec.
- 1b: Variation der Entwicklungstemperatur $\pm 2^\circ \text{C}$
- 45 1c: Variation des Entwickler-pH-Wertes $\pm 0,2$
- 1d: Variation der Entwicklerkonzentration $\pm 20 \%$
- 1e: Variation des Kaliumbromidgehaltes im Entwickler $\pm 0,5 \text{ g/l}$

50 Auch an den vier Schichtaufbauten 2A bis 2D wurden (wie bei Beispiel 1 angegeben) die Kanteneffekte und die Interimage-Effekte bestimmt; die Ergebnisse sind in Tabelle 5 eingetragen.

55

Tabelle 5

Schicht-Aufbau	Kanteneffekt bei Makrodichte = 1,0 (über Schleier)		Interimageeffekt IIE (%) bei Makrodichte = 1,0 (über Schicht)	
	Blaugrün	Purpur	Blaugrün	Purpur
2A	0,54	0,50	52	45
2B	0,38	0,33	34	29
2C	0,27	0,23	22	20
2D	0,55	0,48	50	44

Die Schlußfolgerungen, die man aus den in der Tabelle aufgeführten Ergebnissen ziehen kann, sind in Bezug auf Kanteneffekte und Interimage-Effekte analog zu denen aus Beispiel 1.

Ansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial aus einem Träger und mindestens einer auf dem Träger aufgetragenen Silberhalogenidemulsionsschicht, der mindestens ein Farbkuppler mit einer Kupplungsgeschwindigkeitskonstante bei pH = 10,2 und 38 °C von $\geq 10^4$ [l/Mol·sec] und mindestens ein DIR-Kuppler mit einer Kupplungsgeschwindigkeitskonstante bei pH = 10,2 und 38 °C von $\geq 10^4$ [l/Mol·sec] zugeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß eine Silberhalogenidemulsion verwendet wird, die mit den vorstehend genannten Farb- und DIR-Kupplern bei 38 °C in einem Farentwickler der folgenden Zusammensetzung

Natriumtripolyphosphat	2,0 g
Natriumsulfit (wasserfrei)	2,0 g
Natriumhydrogencarbonat	8,0 g
Kalium- oder Natriumhydrogensulfat	7,0 g
Kaliumbromid	1,8 g
Kalium- oder Natriumcarbonat (wasserfrei)	30,0 g
Hydroxylaminsulfat	3,0 g
N ¹ -Ethyl-N ¹ -(2-hydroxyethyl)-3-methyl-1,4-phenylendiammoniumsulfat (Monohydrat)	2,6 g
Wasser, um auf 1000 ml aufzufüllen	
pH = 10,2	

eine relative Maximalfarbdichte =

$$\frac{\text{maximale Farbdichte bei 65 sec Entwicklungszeit}}{\text{maximale Farbdichte bei 195sec Entwicklungszeit}} \cdot 100 [\%]$$

von mindestens 50% liefert.

2. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion eine relative Maximalfarbdichte von mindestens 70 % aufweist.

3. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der von dem DIR-Kuppler abgespaltene Inhibitor eine Diffusibilität von $\geq 0,4$ aufweist.

4. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Kuppler der folgenden Klassen enthält:

- a) 2-Äquivalentgelbkuppler vom Benzoylacetanilidtyp und/oder Pivaloylacetanilidtyp
- b) Purpurkuppler vom Pyrazolo-azoltyp und/oder Acylaminopyrazolontyp
- c) Blaugrünekuppler vom 2-Ureidophenoltyp und/oder 5-Amino-1-naphtholtyp

d) Rotmaskenkuppler mit O-Fluchtgruppe der allgemeinen Formel

$Cp-O-L_{(0-1)}-Dye$

in der

Cp Blaugrünkuppler

5 L Bindeglied

Dye Farbstoff mit λ_{max} zwischen 510-590 nm

bedeuten.

10 5. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß bei Mehrfachschichten gleicher Spektralempfindlichkeit die Farbkuppler der höherempfindlichen Teilschichten eine höhere Kupplungsgeschwindigkeitskonstante aufweisen als die der niedriger empfindlichen Teilschichten.

6. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Teilschichten des farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials auch Abmischungen von mehreren schnellentwickelnden Emulsionen und/oder Abmischungen von mehreren schnell kuppelnden Farbkuppler und/oder 15 Abmischungen von mehreren schnell kuppelnden DIR-Kupplern, deren Inhibitoren hohe Diffusibilität aufweisen, enthalten sind.

7. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, mit mindestens je einer blau, grün und rotempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine der blau, grün oder rotempfindlichen Schichten eine Silberhalogenidemulsion mit einer relativen Maximalfarbdichte von mindestens 50 %, 20 Farbkuppler mit einer Kupplungsgeschwindigkeitskonstante bei pH = 10,2 und 38 ° C von $\geq 10^4$ [l/Mol·sec], DIR-Kuppler mit einer Kupplungsgeschwindigkeitskonstante bei pH = 10,2 und 38 ° C von $\geq 10^4$ [l/Mol·sec] und von DIR-Kuppler abgespaltene Inhibitoren mit einer Diffusibilität von $\geq 0,4$ aufweist.

8. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Entwicklungsbeschleuniger und/oder Quellbeschleuniger enthält.

25 9. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Unterschied in den Kupplungsgeschwindigkeitskonstanten zwischen Farbkuppler und DIR-Kuppler höchstens den Faktor 5 beträgt.

30

35

40

45

50

55

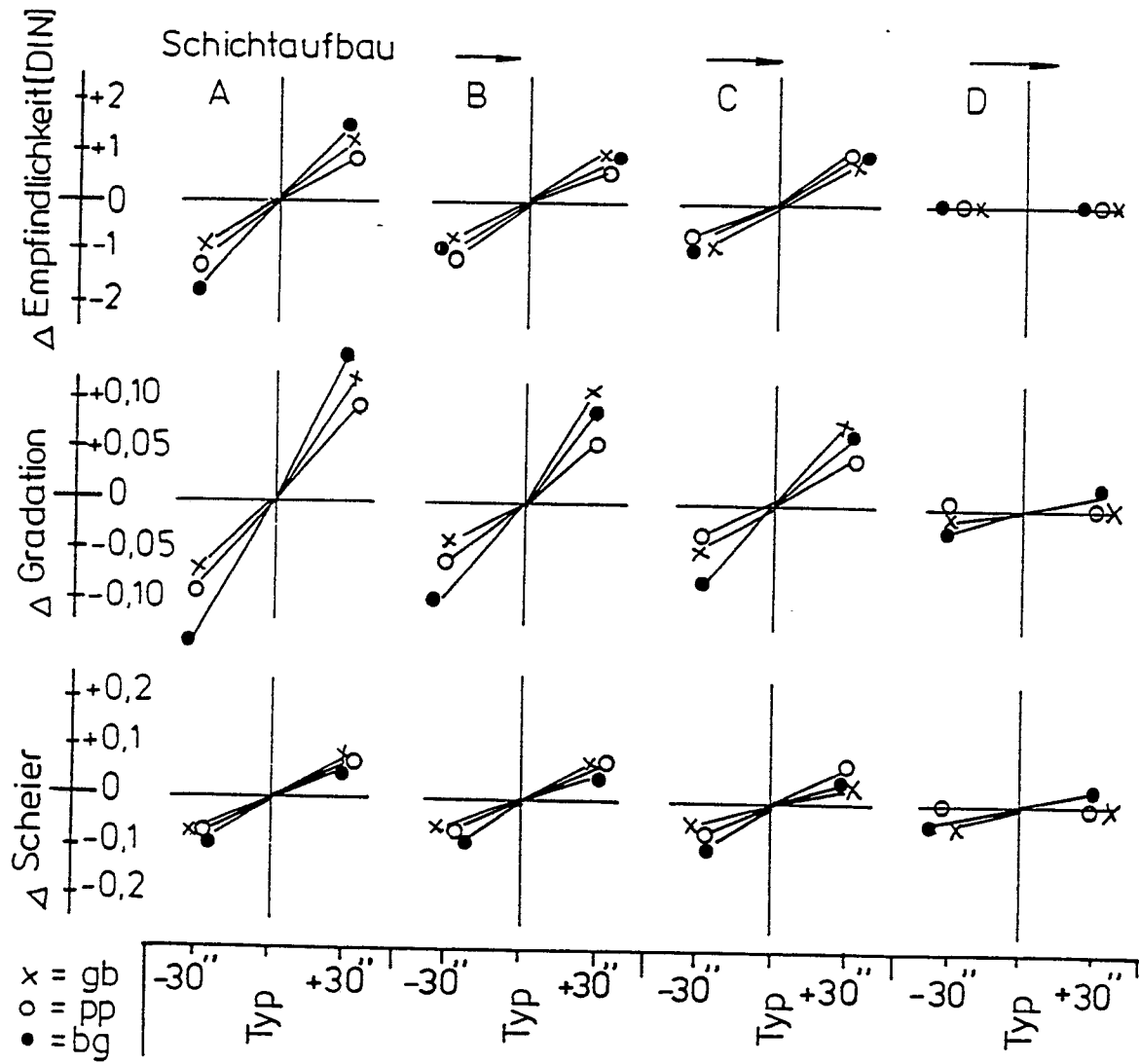


FIG.1a

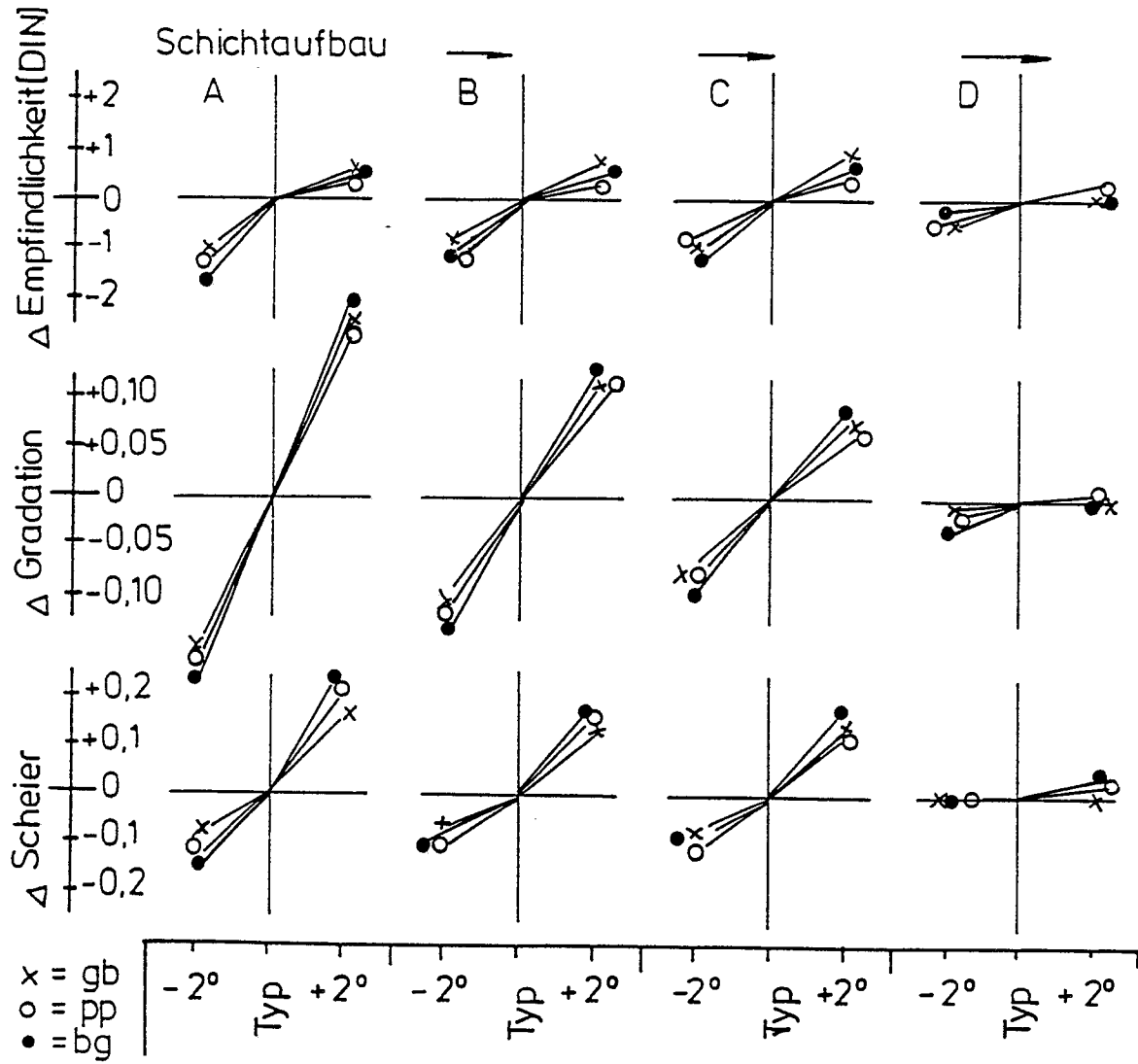


FIG.1b

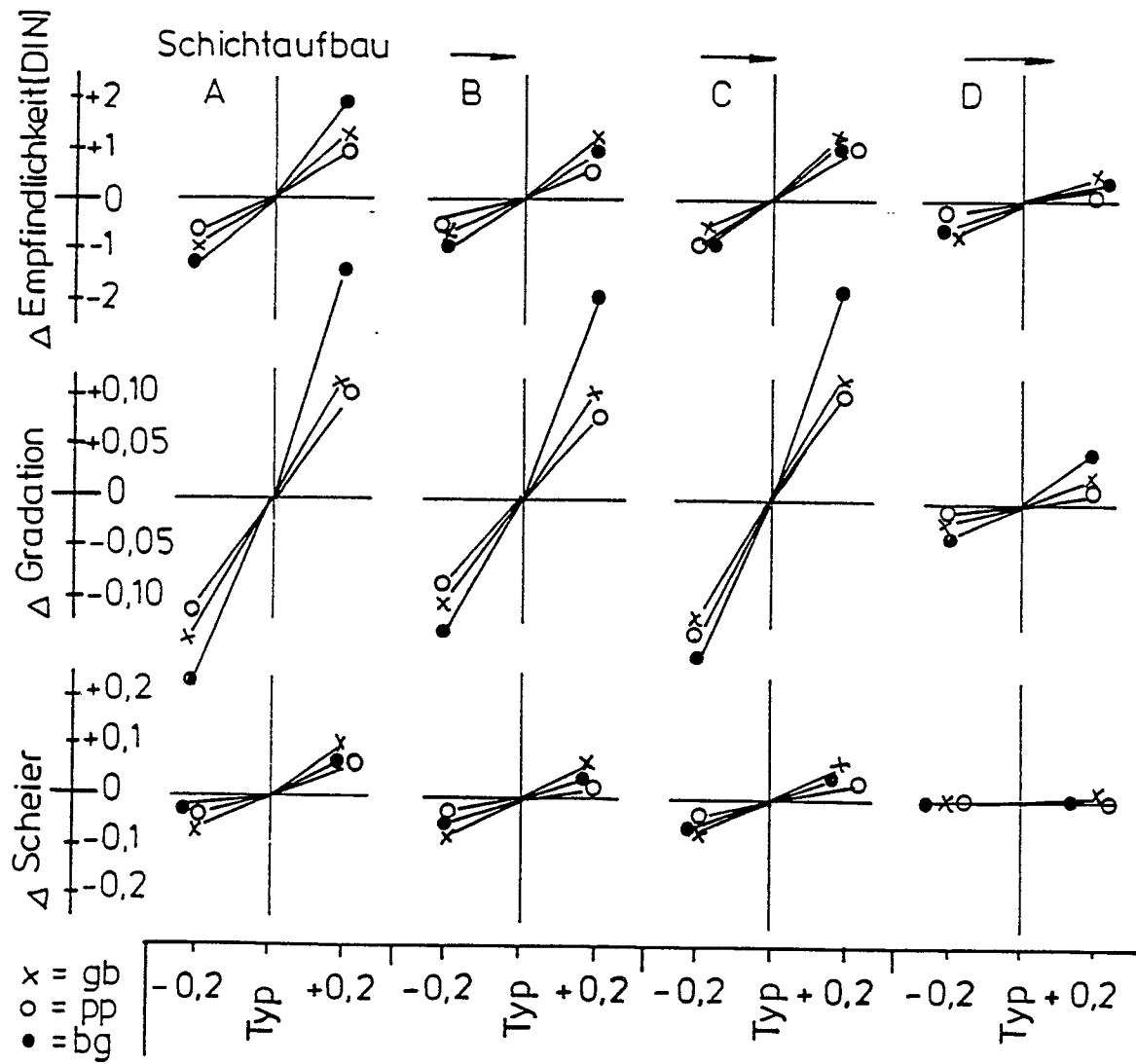


FIG.1c

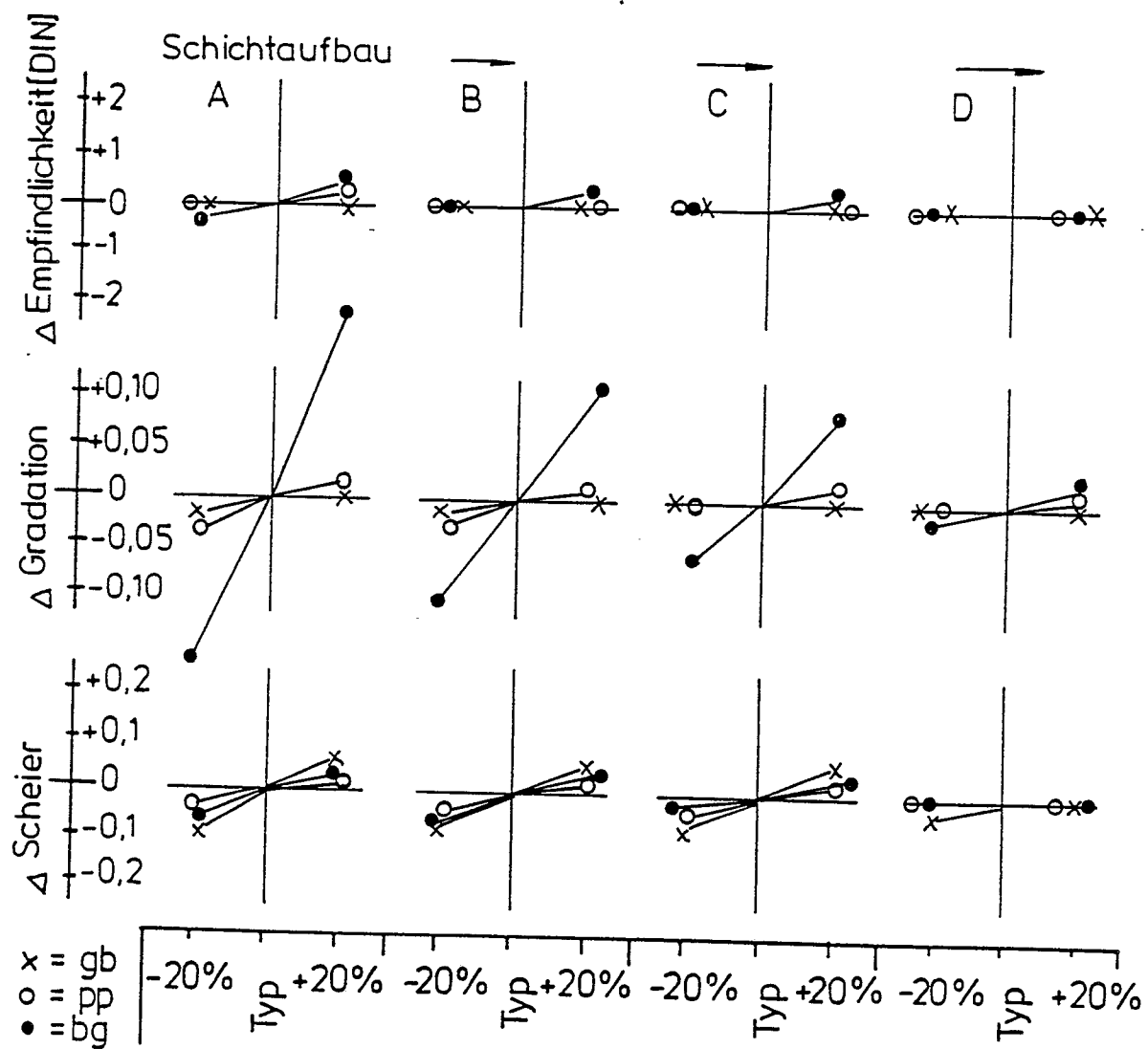


FIG.1d

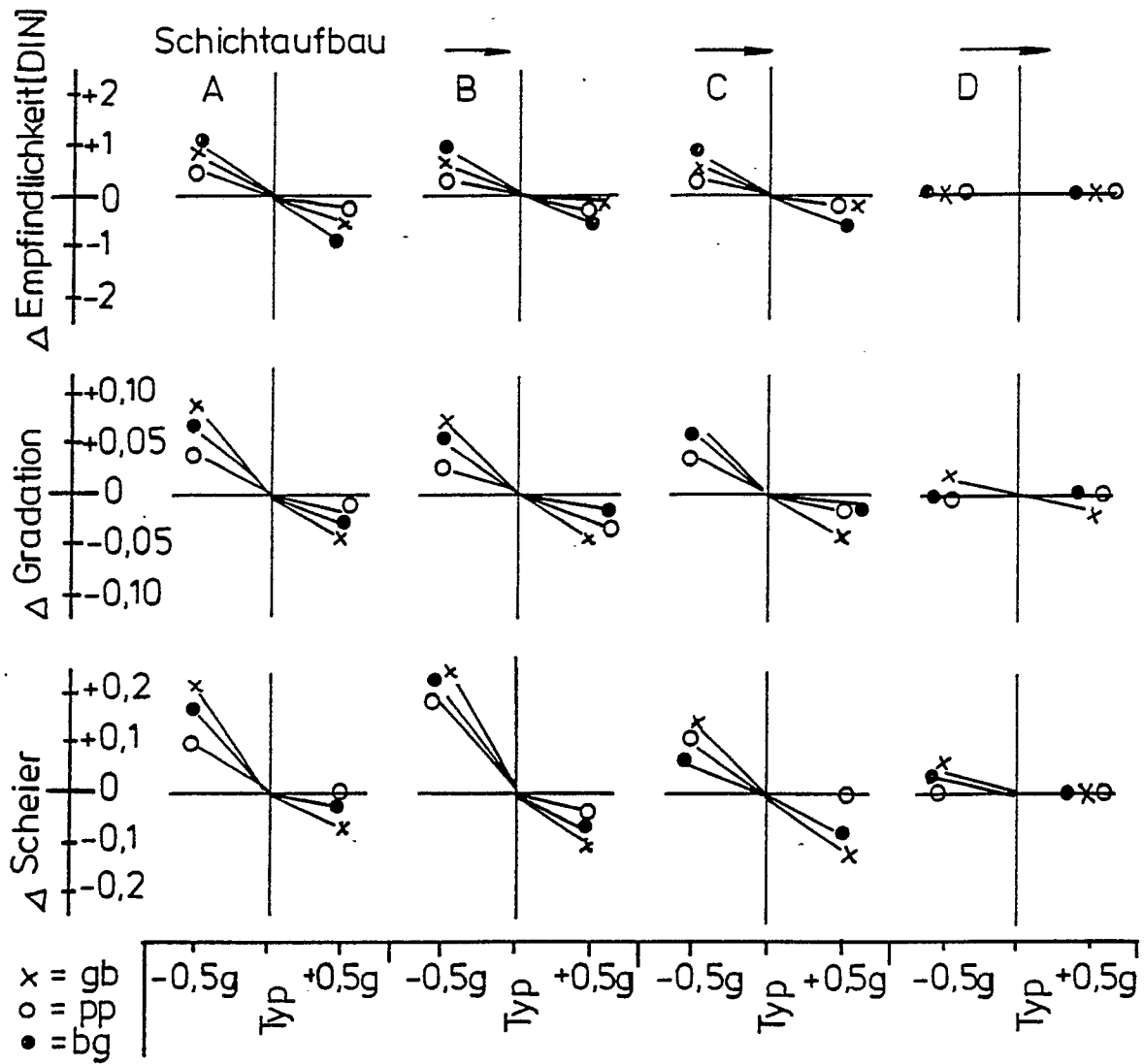


FIG.1e

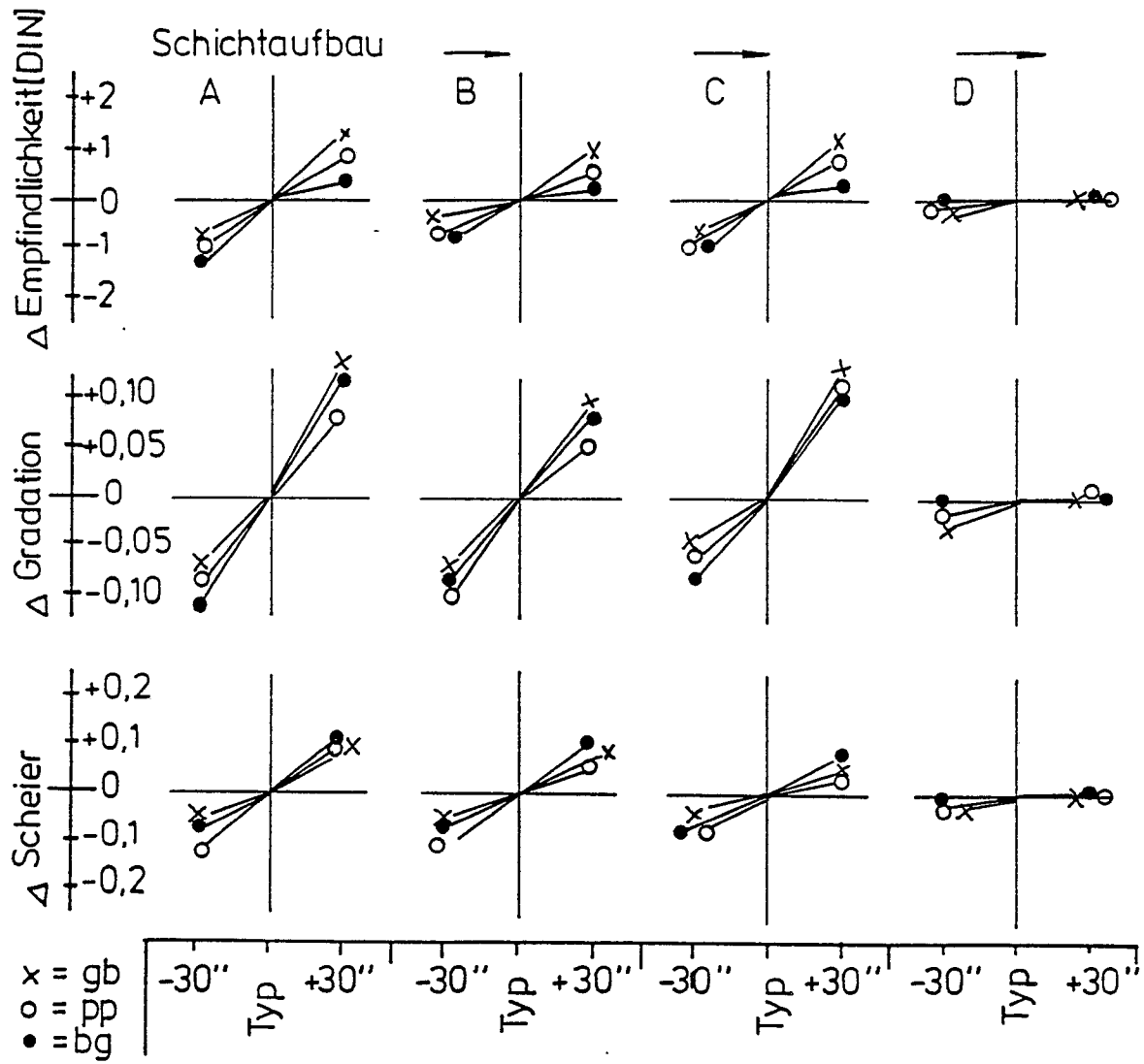


FIG.2a

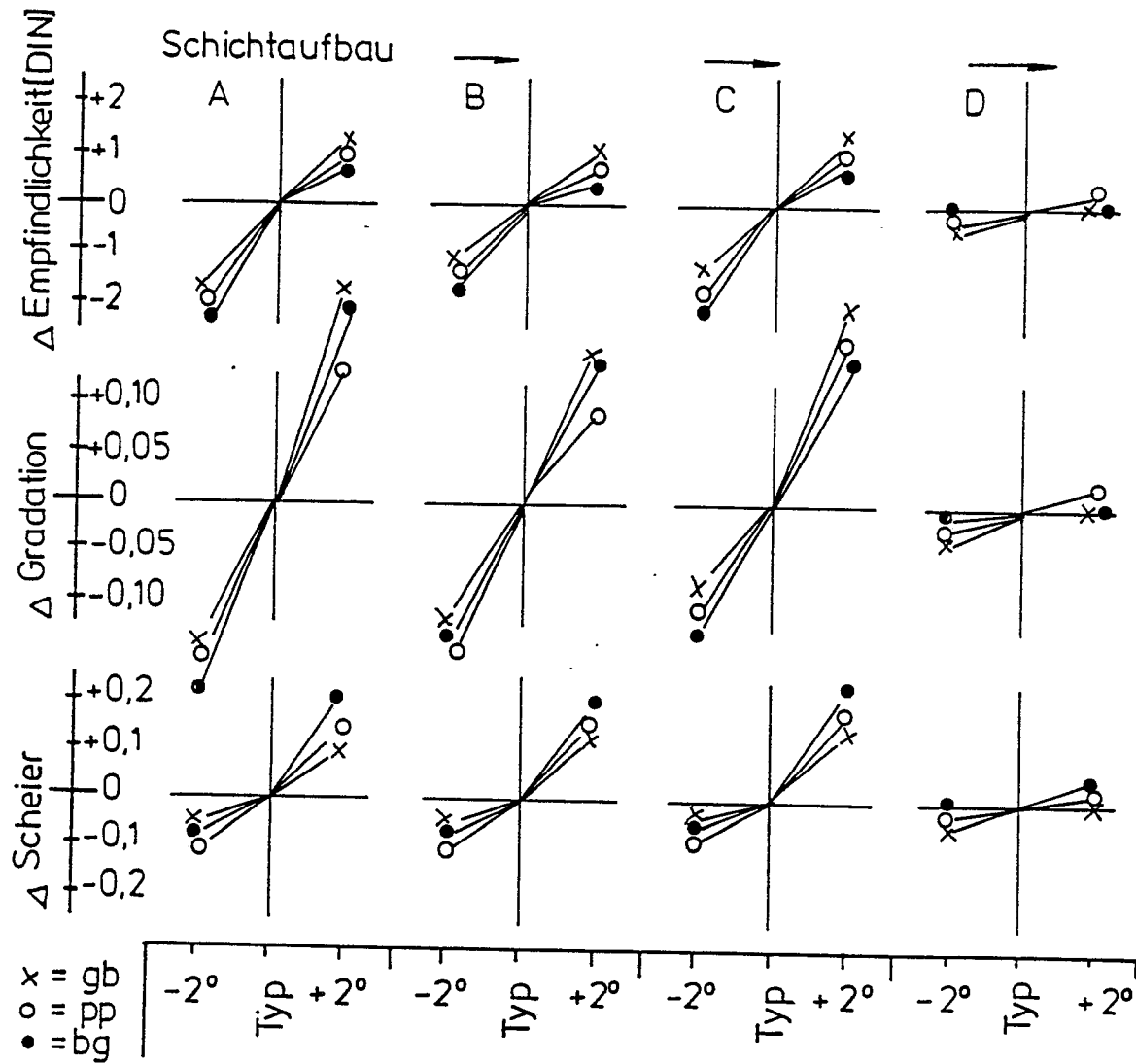


FIG. 2b

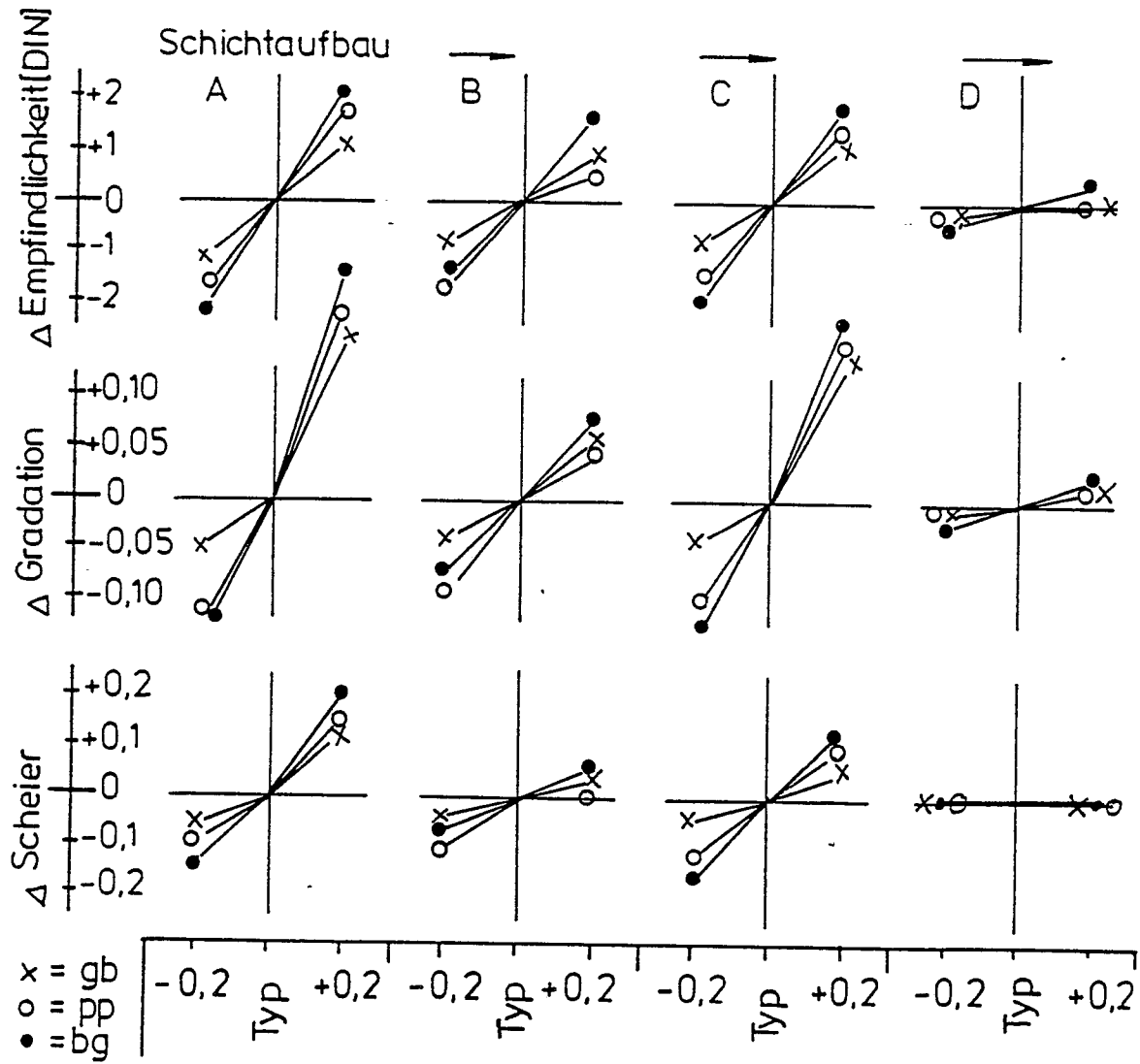


FIG.2c

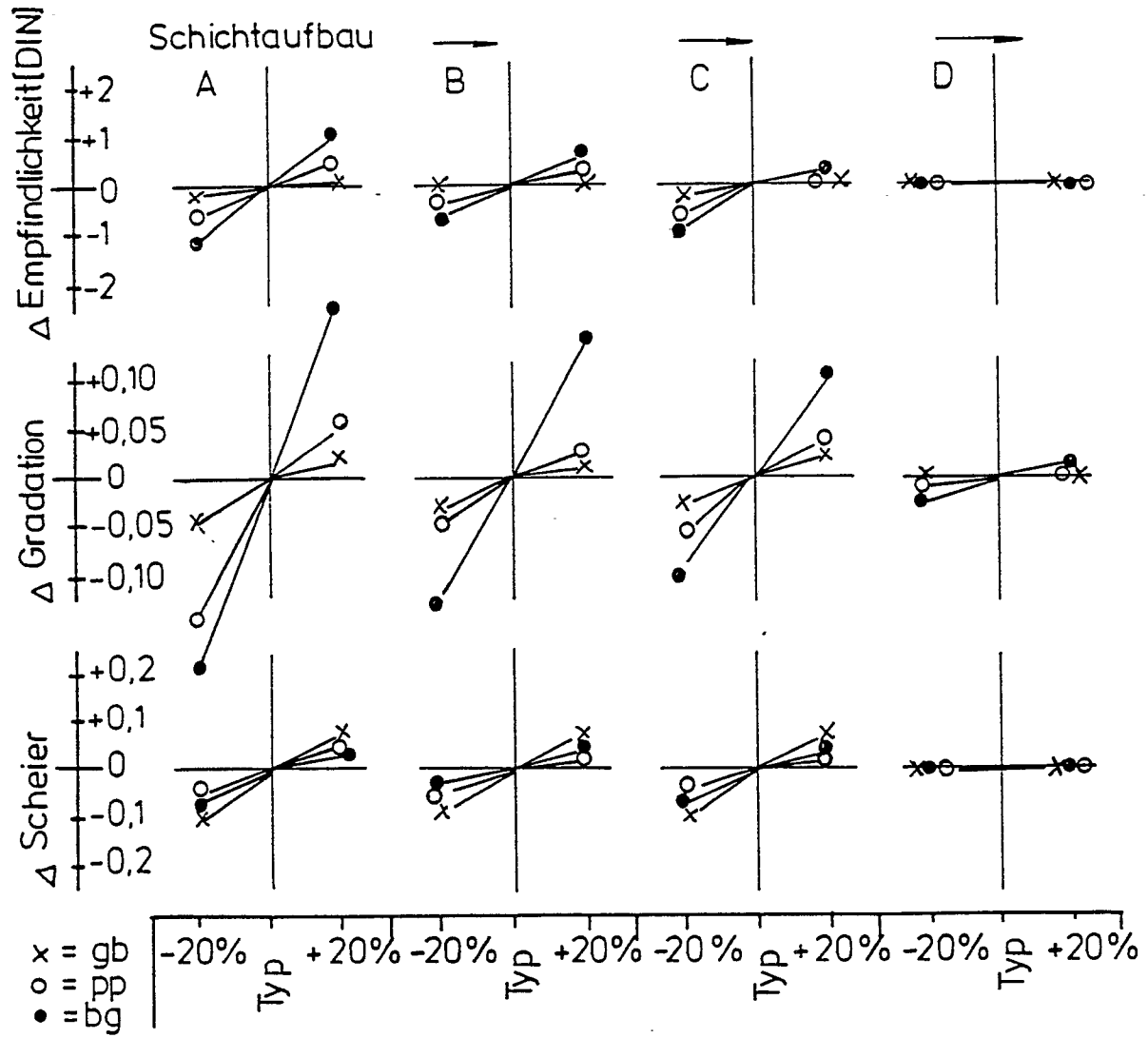


FIG.2d

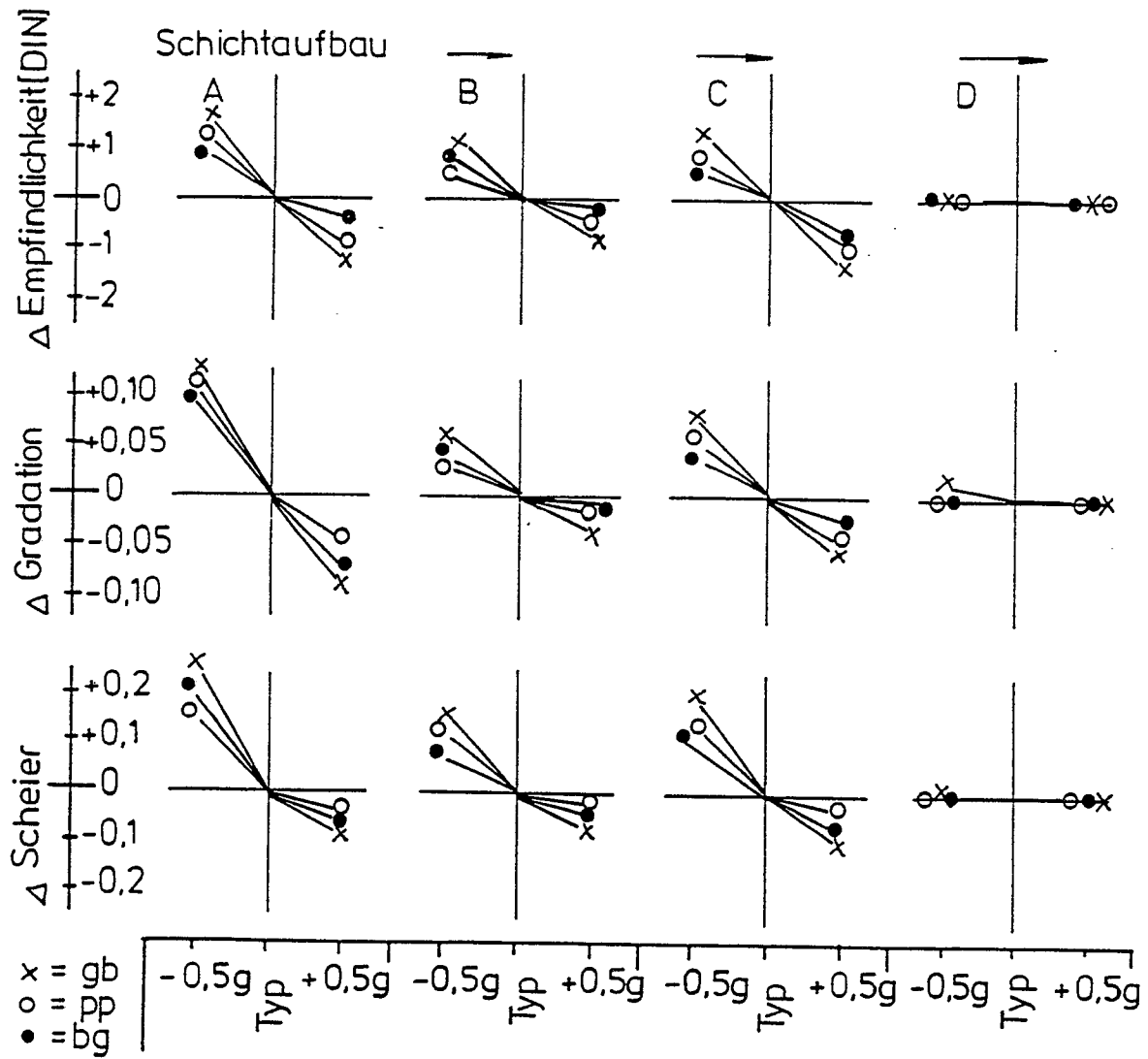


FIG. 2e

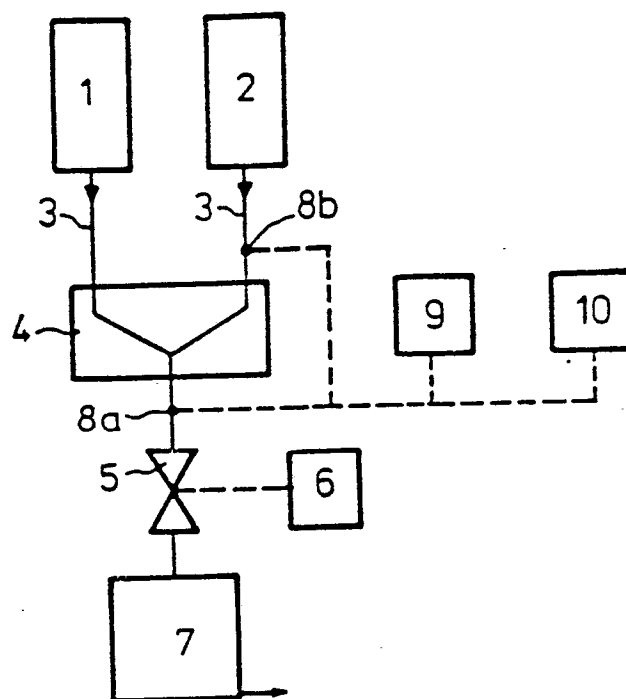


FIG. 3

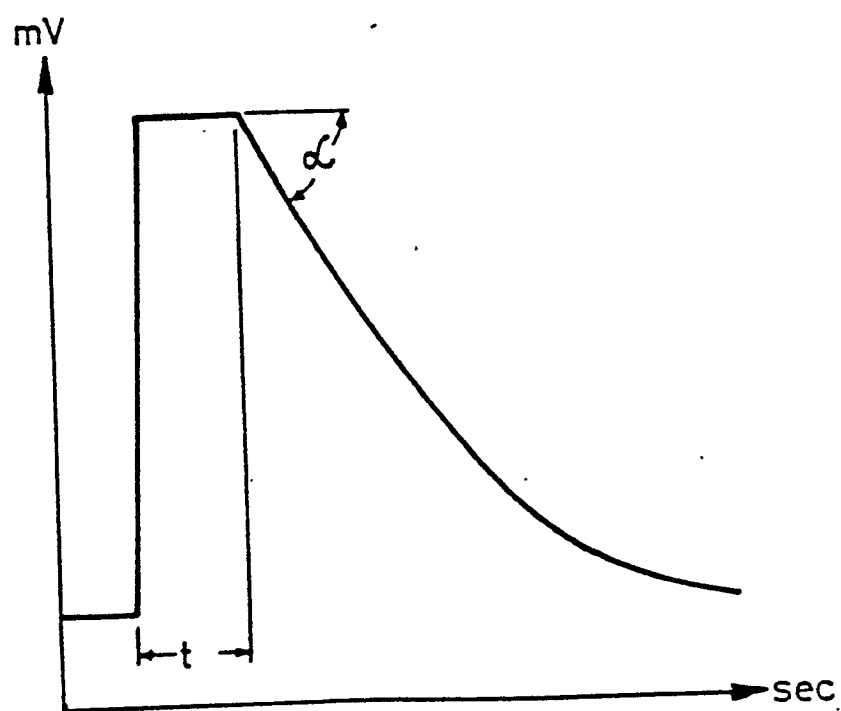


FIG. 4