

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 330 018
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89102220.4

(51) Int. Cl.4: G03C 7/26

(22) Anmeldetag: 09.02.89

(30) Priorität: 20.02.88 DE 3805348

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.08.89 Patentblatt 89/35(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

(71) Anmelder: Agfa-Gevaert AG

D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: Krauss, Gerd, Dr.
Regentenstrasse 22
D-5000 Köln 80(DE)
Erfinder: Rockser, Dieter

Neukirchener Strasse 20

D-5653 Leichlingen(DE)

Erfinder: Klötzer, Sieghart, Dipl.-Ing.

Dellbrücker Hauptstrasse 203

D-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: Mücke, Bruno, Dr.

Alte Wipperfürther Strasse 105

D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

Erfinder: Öhlschläger, Hans, Dr.

Am Katterbach 34

D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

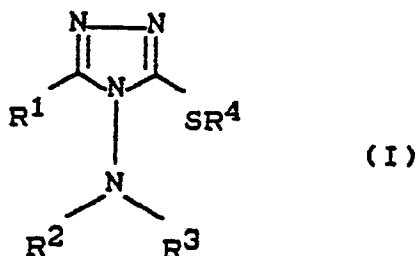
Erfinder: Voigt, Armin, Dr.

An der Ruthen 6

D-5000 Köln 80(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung farbiger Bilder und hierfür geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.

(57) Ein Verfahren zur Herstellung farbiger Bilder, bei dem ein bildmäßig belichtetes, farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das auf einem reflektierenden Schichtträger mindestens eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und einen dieser zugeordneten Gelbkuppler, mindestens eine grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und einen dieser zugeordneten Purpurkuppler, mindestens eine rottempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und einen dieser zugeordneten Blaugrünkuppler und gegebenenfalls weitere nicht lichtempfindliche Schichten enthält, einem Kurzzeitverarbeitungsprozeß unterworfen wird, und bei dem die Silberhalogenidemulsionsschichten einen Chloridgehalt von ≥ 95 Mol-% aufweisen und einen Stabilisator der Formel (I)



worin bedeuten

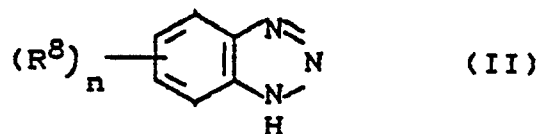
R¹ H, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, Heteroaryl, SH, SR⁵

R² H, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, CONR⁶R⁷ oder COOR⁶

EP 0 330 018 A2

R³, R⁴ H, COR⁶ oder COOR⁷

R⁵, R⁶, R⁷ C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl
allein oder in Kombination mit einem Stabilisator der Formel (II)



worin bedeuten:

R⁸ H, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkylthio, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Amino, Acylamino oder Ureido

n 1 - 4

oder in Kombination mit einem Stabilisator der Formel (III)



worin

R⁹ die gleiche Bedeutung wie R³/R⁴ hat, und

Z die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes benötigten Glieder bedeutet,

oder in Kombination mit einem Gemisch aus II und III, enthalten,

zeigt Verbesserungen hinsichtlich der Minimaldichteerhöhung bei Lagerung (Frisch-, Heiß- und Langzeitlagerung) und bei Thiosulfatverunreinigung des Entwicklerbades.

Verfahren zur Herstellung farbiger Bilder und hierfür geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung farbiger Bilder, bei dem ein bildmäßig belichtetes farbfotografisches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial, welches einen speziellen Stabilisator bzw. eine Kombination von mehreren Stabilisatoren enthält, einem Kurzverarbeitungsprozeß unterworfen wird.

Desweiteren betrifft die Erfindung ein hierfür besonders geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.

Es ist bekannt, farbfotografische Bilder durch chromogene Entwicklung herzustellen, d. h. dadurch, daß man ein bildmäßig belichtetes Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht in Gegenwart geeigneter Farbkuppler mittels geeigneter farbbildender Entwicklersubstanzen entwickelt, wobei das in Übereinstimmung mit dem Silberbild entstehende Oxidationsprodukt der Entwicklersubstanzen mit dem Farbkuppler unter Bildung eines Farbstoffbildes reagiert.

Eine wichtige Voraussetzung für die Schnellverarbeitung von farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien ist die Verwendung von schnellentwickelbaren Emulsionen. In dieser Hinsicht haben sich chloridreiche Silberhalogenidemulsionen als vorteilhaft erwiesen. Derartige Emulsionen werden beispielsweise in US-A-4 269 927 und WO 87/04535 beschrieben. Geeignet sind Emulsionen mit mindestens 80 Mol-%, vorzugsweise mit 95 - 100 Mol-% Chloridanteil.

Silberchloridreiche Emulsionen, die sich durch eine sehr schnelle Entwickelbarkeit auszeichnen, zeigen jedoch Nachteile in Form von erhöhter Schleierbildung. Desweiteren treten bei farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien, die solche silberchloridreichen Emulsionen enthalten, sensitometrische Veränderungen bei Langzeitlagerungen auf.

Aus diesem Grund setzt man fotografischen Silberhalogenidemulsionen zur Verminderung der Schleierbildung sogenannte Antischleiermittel oder Stabilisierungsmittel zu, z. B. heterocyclische Verbindungen, die Schwefel, beispielsweise in Form einer Mercaptogruppe, enthalten.

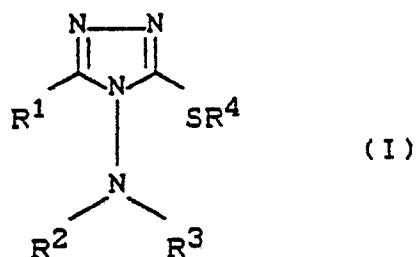
Solche Stabilisatoren sind, insbesondere in Verbindung mit chloridreichen Silberhalogenidemulsionen, aus EP-A-0 246 624 bekannt. Sie zeigen jedoch nicht immer zufriedenstellende Ergebnisse in Bezug auf Schleier und Langzeitlagerung.

Eine weitere wichtige Voraussetzung bei der Anwendung des Kurzzeitverarbeitungsverfahrens mit Entwicklungszeiten von < 2 min. 30 sec. ist der Verzicht von Bromidionen und Benzylalkohol im Entwicklerbad. Bromidionen wirken als Entwicklungshemmer und sind insofern bei einem Schnellverarbeitungsprozeß bezüglich der Entwicklungsgeschwindigkeit von Nachteil.

Die Abwesenheit von Benzylalkohol im Entwickler gibt leicht Anlaß zur Abscheidung von teerartigen Massen im Entwicklertank. Ein weiterer Nachteil beruht auf der leichten Oxidierbarkeit des Benzylalkohols, was eine sorgfältige Überwachung und Konstanthaltung des Entwicklerbades erfordert um gleichmäßige Entwicklungsergebnisse zu gewährleisten. Es ist daher erwünscht, derartige Aufzeichnungsmaterialien in Abwesenheit von Benzylalkohol zu entwickeln.

Aufgabe der Erfindung ist es nun, ein für das Kurzzeitverarbeitungsverfahren geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial zu entwickeln, welches geringe Neigung zur Schleierbildung und zu sensitometrischen Veränderungen bei Langzeitlagerung zeigt. Dabei sollen jedoch die Vorteile der schnellen Entwickelbarkeit von silberchloridreichen Emulsionen bei gleichzeitigem Verzicht auf Bromid und Benzylalkohol im Entwicklerbad erhalten bleiben. Weiterhin soll die Schleiererhöhung in Entwicklern, die durch Thiosulfationen verunreinigt sind, unterdrückt werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung farbiger Bilder, bei dem ein bildmäßig belichtetes, farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das auf einem reflektierenden Schichtträger mindestens eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und einen dieser zugeordneten Gelbkuppler, mindestens eine grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und einen dieser zugeordneten Purpurkuppler, mindestens eine rottempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und einen dieser zugeordneten Blaugrünkuppler und gegebenenfalls weitere nicht lichtempfindliche Schichten enthält, einem Kurzzeitverarbeitungsprozeß unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionsschichten einen Chloridgehalt von ≥ 95 Mol-% aufweisen und einen Stabilisator der Formel (I)



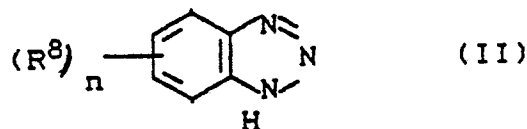
worin bedeuten

R¹ H, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, Heteroaryl, SH, SR⁵

15 R² H, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, CONR⁶R⁷ oder COOR⁶

R³, R⁴, H, COR⁶ oder COOR⁷

R⁵, R⁶, R⁷ C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl allein oder in Kombination mit einem Stabilisator der Formel (II)



worin bedeuten:

R⁸ H, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkylthio, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Amino, Acylamino oder Ureido

n 1 - 4

30 oder in Kombination mit einem Stabilisator der Formel (III)



worin

R⁹ die gleiche Bedeutung wie R³/R⁴ hat, und

Z die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes benötigten Glieder bedeutet,

40 oder in Kombination mit einem Gemisch aus II und III, enthalten.

Die in Formel III durch Z vervollständigten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringe können Imidazol, Oxazol, Thiazol, Selenazol, Thiadiazol, Oxadiazol, Tetrazol, Pyridin, Pyrimidin, Triazin sowie deren Benzo- und Naphthoderivate darstellen. Die heterocyclischen Verbindungen können weiter substituiert sein. Dazu kommen die auf dem Gebiet der Photographie üblichen Substituenten in Frage, beispielsweise Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom; gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit vorzugsweise bis zu 8 C-Atomen wie Methyl, Ethyl, Isopropyl; Alkenyl wie Allyl; Cycloalkyl wie Cyclohexyl; gegebenenfalls substituiertes Aryl wie Phenyl oder Naphthyl, Hydroxy, Alkoxy mit vorzugsweise bis zu 6 C-Atomen wie Methoxy oder Butoxy, Mercapto, Alkylthio mit vorzugsweise bis zu 6 C-Atomen wie Methylthio, Butylthio; Carboxy, Alkoxy-carbonyl, Sulfo, gegebenenfalls substituiertes Sulfonamid, Nitro, Amino, mit Alkyl, Aryl oder Acyl substituiertes Amino wie Butylamino oder Acetylamino.

Der Rest R¹ aus Formel (I) kann folgende Heteroaromaten darstellen: Pyridin, Pyrimidin, Triazin, Imidazol, Oxazol, Thiazol, Furyl und Thienyl.

Vorzugsweise bedeuten: R^1 $-\text{CH}_3$, $-\text{H}$; R^2 , $-\text{H}$;

5 R^3 $-\text{H}$, $-\text{COCH}_3$; R^4 $-\text{H}$; R^6 $-\text{CH}_3$; R^8 $-\text{HN}-\text{CO}-\text{NH}$ , $-\text{CH}_3$,

$-\text{H}$ und R^9 $-\text{H}$. Die in Formel (III) durch Z vervollständigten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringe sind bevorzugt Pyrimidin, Imidazol, Tetrazol, Tiazol und Oxazol, die gegebenenfalls substituiert sein können.

10 Beispiele für Verbindungen der Formeln (I) sind im folgenden angegeben:

15

20

25

30

35

40

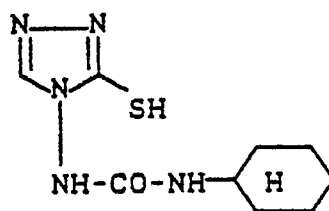
45

50

55

I 1

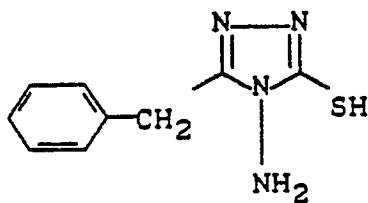
5



10

I 2

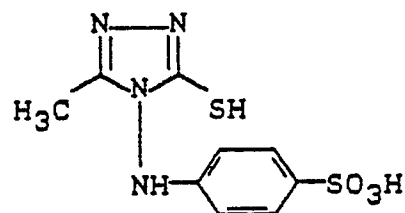
15



20

I 3

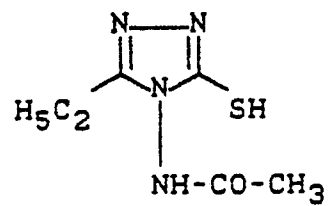
25



30

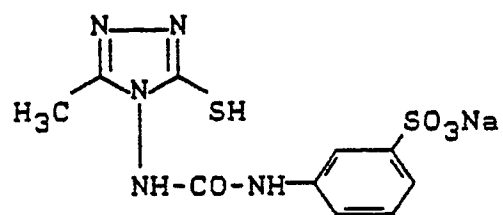
I 4

35



I 5

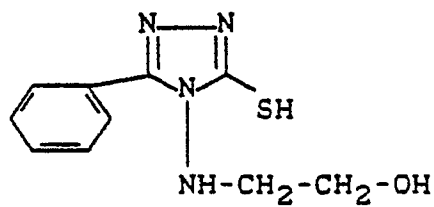
40



45

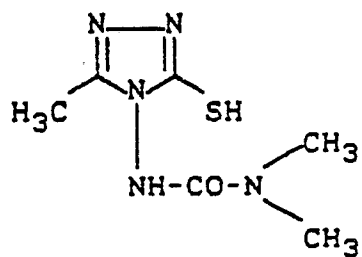
I 6

50

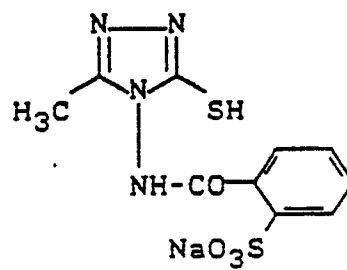


55

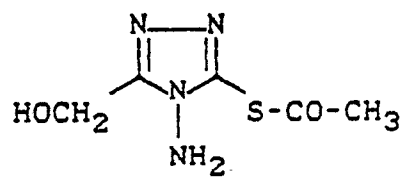
I 7



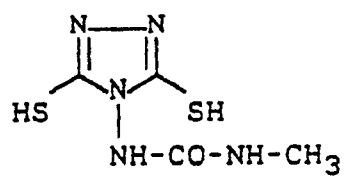
I 8



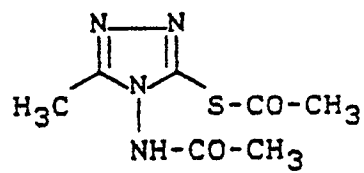
I 9



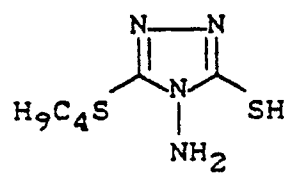
I 10



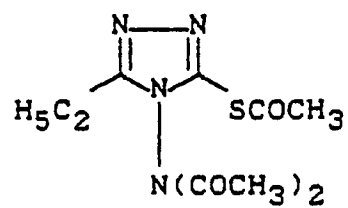
I 11



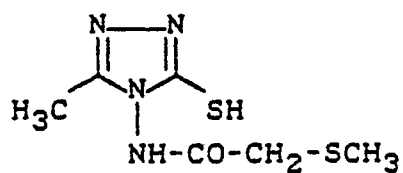
I 12



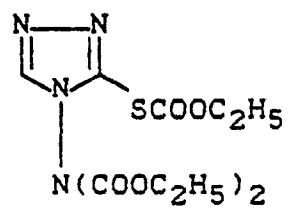
I 13



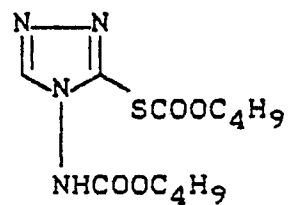
I 14



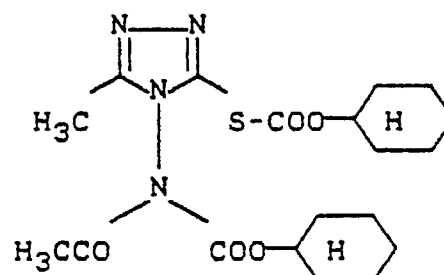
I 15



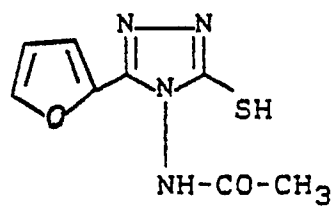
I 16



I 17

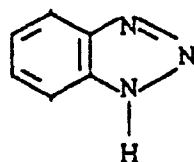


I 18

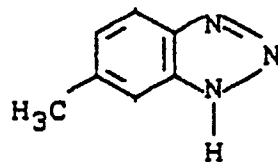


Verbindungen gemäß Formel II sind beispielhaft im folgenden aufgeführt:

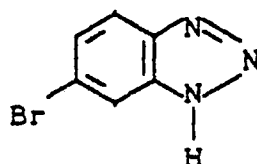
II 1



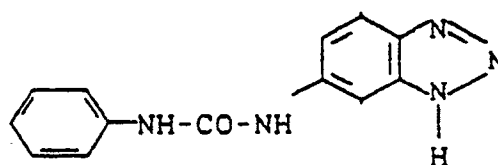
II 2



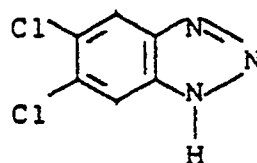
II 3



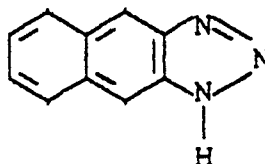
II 4



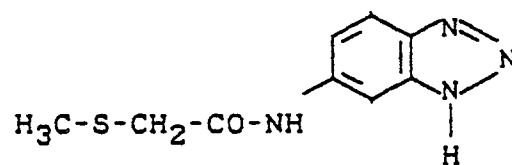
II 5



II 6

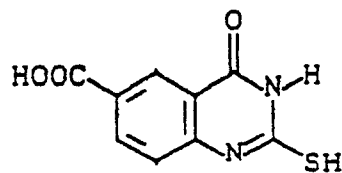


II 7

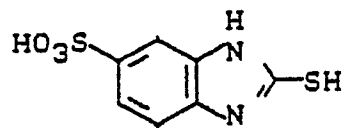


Beispiele erfindungsgemäß verwendeter Stabilisatoren der Formel III sind im folgenden tabellarisch aufgelistet:

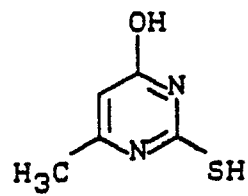
III 1



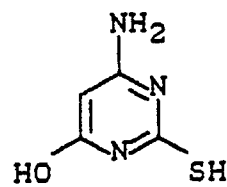
III 2



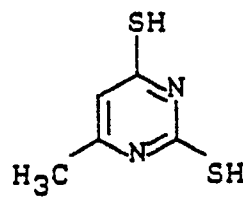
III 3



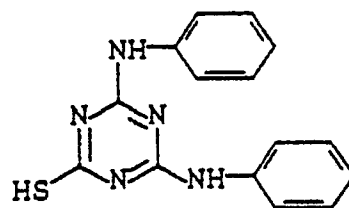
III 4



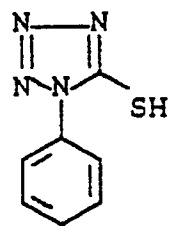
III 5



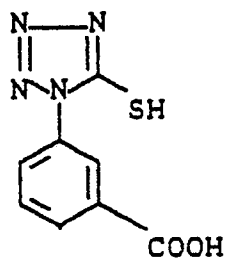
III 6



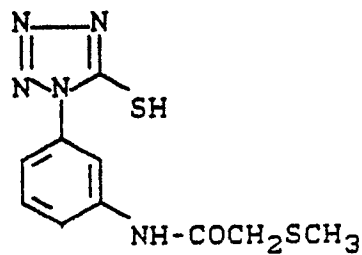
III 7



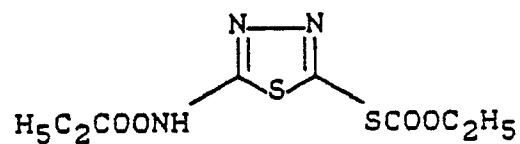
III 8



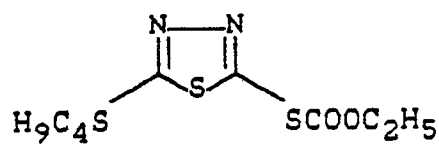
III 9



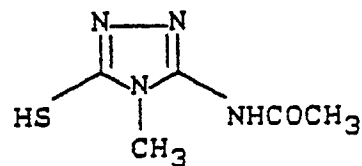
III 10



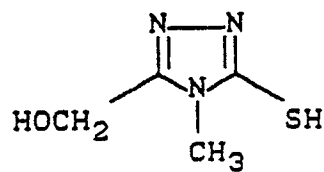
III 11



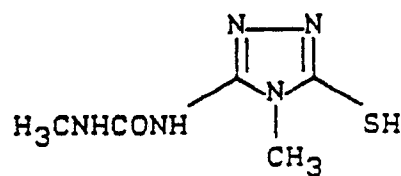
III 12



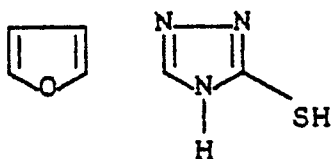
III 13



III 14

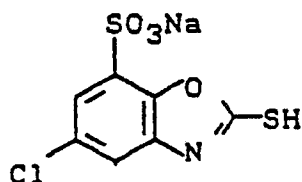


III 15



5

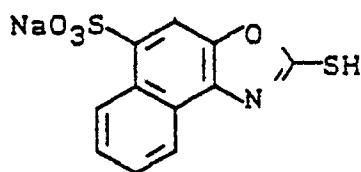
III 16



10

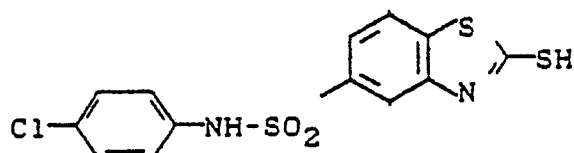
15

III 17



20

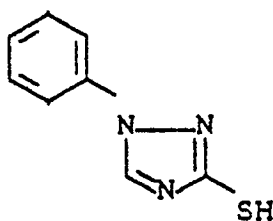
III 18



25

30

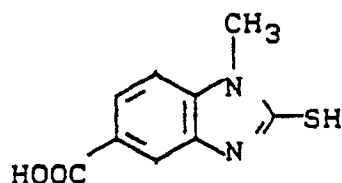
III 19



35

40

III 20



45

Es ist günstig, die erfindungsgemäßen Verbindungen in Form von Lösungen zuzusetzen. Geeignet als Lösungsmittel sind beispielsweise niedere Alkohole, Tetrahydrofuran, N-Methylpyrrolidon oder Aceton.

Die Verbindungen der Formeln I bis III werden vorzugsweise in Mengen von 10^{-5} bis $5 \cdot 10^{-2}$, vorzugsweise von $5 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-3} Mol pro Mol Silberhalogenid eingesetzt.

Die Emulsionen können in Kombination mit den erfindungsgemäßen weitere Antischleiermittel und Stabilisatoren enthalten. Geeignet sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- oder Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. in dem Artikel von Birr, Z.Wiss. Phot. 47, (1952), S. 2-58, beschrieben. Weitere geeignete Stabilisatoren und Antischleiermittel sind in der Zeitschrift Research Disclosure Nr. 17643 vom Dezember 1978, Abschnitt VI, veröffentlicht von Industrial Opportunities Ltd., Homewell Havant, Hampshire, PO9 1 EF in Großbritannien angegeben.

Die Antischleiermittel einschließlich der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I bis III können den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen vor der chemischen Reifung, zur chemischen Reifung oder nach der chemischen Reifung zugesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden sie nach der chemischen Reifung zur fertigen Gießlösung zugesetzt.

- 5 Die zur Schnellentwicklung geeigneten Silberhalogenidemulsionen enthalten mindestens 95 Mol-% Chlorid, wobei der zu 100 Mol-% ergänzende Rest aus 0 bis 5 Mol-% Bromid, Iodid und Rhodanid, einzeln oder in Kombination, besteht. Rhodanid wird hierbei als Halogenidersatz angesehen (Pseudohalogenid). Diese Halogenide und Pseudohalogenide werden vorzugsweise in folgenden Mengen eingesetzt: 0,01 bis 0,5 Mol-% Iodid, 0,02 bis 5 Mol-% Bromid und 0,02 bis 5 Mol-% Rhodanid. Die Korngröße variiert nach
10 Schicht von 0,1 bis 2,0 μm .

- Es kann sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke größer als 5:1, vorzugsweise größer als 8:1, ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit
15 einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes.

- Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kornbereich (core/shell), wobei die Halogenidzusammensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, wie z.B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unterschiedlich sind.

- 20 Verwiesen wird zum Beispiel auf GB-1.027.146. Dort sind Silberhalogenide mit geschichtetem Kornaufbau und Methoden zu ihrer Herstellung angegeben. Im vorliegenden Fall werden auf die Silberchloridkörner andere Silberhalogenide aufgefällt. Bevorzugt ist Silberbromid, das gegebenenfalls geringe Mengen Silberiodid enthalten kann. Die Menge der aufgefällten anderen Silberhalogenide beträgt, wie weiter oben angegeben, bis zu 5 Mol-%. Die für den jeweiligen Fall optimale molare Menge des anderen Silberhalogenids kann durch einfache Versuche festgestellt werden.

- Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2 μm und 1,0 μm . Die Korngrößenverteilung ist vorzugsweise homodispers, wobei der Variationskoeffizient $\leq 0,20$ ist. Bevorzugte Ausführungsformen weisen einen Variationskoeffizienten von $\leq 0,10$ auf. Die Emulsionen können außer dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenzotriazol oder Silberbehenat.

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

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

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

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

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

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

durch Ultrafiltration oder durch Ionenaustauscher.

Die Silberhalogenidemulsion wird im allgemeinen einer chemischen Sensibilisierung unter definierten Bedingungen - pH, pAg, Temperatur, Gelatine-, Silberhalogenid- und Sensibilisatorkonzentration - bis zum Erreichen des Empfindlichkeits- und Schleieroptimums unterworfen. Die Verfahrensweise ist z.B. bei H. Frieser "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden" Seite 675-734, Akademische Verlagsgesellschaft (1968) beschrieben.

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

Als Schwefelreifikörper kommen im allgemeinen zur Silbersulfidbildung befähigte Verbindungen z. B. Thiosulfat, Thioharnstoff, Thiosemicarbazid und Thiocarbamid in Frage. Thiosulfat ist bevorzugt.

Als Goldreifikörper werden anorganische Goldsalze eingesetzt. Aber auch organische Goldverbindungen wie in den Patenten DE-A-854 883 und DE-A-848 910 beschrieben, kommen in Frage.

Die Emulsionen können nur einer Schwefelreifung, aber auch einer kombinierten Schwefel-/Goldreifung (z. B. DE-A 22 63 910) unterworfen werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die Emulsionen Iridiumdotiert, wobei die Iridiummenge 0,01 bis 0,5 µg/gAg beträgt.

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

Emulsionsherstellung

Nachfolgend wird die Herstellung einer monodispersen (Variationskoeffizient < 0,2) Silberchloridemulsion mit einem mittleren Korndurchmesser von 0,8 µm beschrieben, wobei in einem Doppeleinlaufverfahren folgende Lösungen verwendet werden:

Lösung E 1:	
Destilliertes Wasser	1.000 ml
Gelatine	100 g
Lösung E 2:	
Destilliertes Wasser	3.000 ml
Silbernitrat	1.000 g
Lösung E 3:	
Destilliertes Wasser	1.000 ml
Ammoniumchlorid	370 g
Na ₂ IrCl ₆ -Lösung (0,01 %ig)	5 g
Na ₃ RhCl ₆ -Lösung (0,001 %ig)	1 ml
Lösung E 1:	
Destilliertes Wasser	9.000 ml
Gelatine	900 g

Die Vorlagelösung E 1 wurde auf 55 °C erwärmt und auf pH 5,0 eingestellt. Unter intensiver Durchmischung wurden die auf 55 °C erwärmten Lösungen E 2 und E 3 gleichzeitig innerhalb von 60 min.

zudosiert. Zu Beginn betrug die Einlaufgeschwindigkeit 70 ml/min. Im weiteren Verlauf wurde langsam bis auf die 8fache Dosiergeschwindigkeit gesteigert. Nach Einlaufende wurde die Emulsion gekühlt und anschließend in üblicher Weise durch Flocken und Waschen von den löslichen Salzen befreit. Das gewaschene Flockulat wurde dann in der Lösung E 4 innerhalb von 30 min unter gleichzeitigem Rühren bei 40°C redispergiert. Die Emulsion wurde anschließend mit 0,05 Mol-% KI und 0,4 Mol-% KBr pro Mol AgNO₃ versetzt und 120 min bei 50°C und 2×10^{-5} Mol Thiosulfat pro Mol AgNO₃ und 2×10^{-6} Mol HAuCl₄ pro Mol AgNO₃ gereift. Nach Beendigung der Reifung wurde die Emulsion spektral sensibilisiert (Sensibilisatormenge: 4×10^{-4} Mol pro Mol AgNO₃) und mit 100 ml einer 1 gew.-%igen Lösung eines Stabilisators versetzt. Nähere Angaben über Sensibilisator und Stabilisator sind in dem Beispiel gemacht.

Als spektrale Sensibilisatoren kommen Polymethinfarbstoffe, wie Neutrocyanine, basische oder saure Carbocyanine, Rhodacyanine, Hemicyanine, Styrylfarbstoffe, Oxonole und ähnliche in Frage. Derartige Sensibilisatoren sind von F. M. Hamer in "The Cyanine Dyes and related Compounds", (1964), beschrieben. Verwiesen sei diesbezüglich insbesondere auf Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 18, Seiten 431 ff und auf die oben angegebene Research Disclosure Nr. 17 643, Abschnitt IV.

Bei den erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien sind mindestens je eine überwiegend blauempfindliche, eine überwiegend grünempfindliche und eine überwiegend rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht übereinander auf einem Schichtträger aufgeschichtet. Falls die blauempfindliche Schicht in dem Schichtverband zuoberst angeordnet ist, kann sich unter ihr und oberhalb der grün- bzw. rotempfindlichen Schichten eine Schicht mit einem gelben Filterfarbstoff befinden. Desweiteren können zwischen zwei Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit Zwischenschichten angeordnet sein. Die überwiegend blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht enthält einen Gelbkuppler, die überwiegend grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen Purpurkuppler und die überwiegend rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen Blaugrünkuppler. Bei dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial sind die lichtempfindlichen Schichten auf einem opaken lichtreflektierenden Schichtträger aufgeschichtet, z.B. auf einem Schichtträger aus Papier, der eine Barytschicht tragen kann und/oder ein- oder beidseitig mit einer Schicht aus einem Polyolefin überschichtet sein kann.

Das fotografische Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung kann als Bindemittel für das Silberhalogenid und die Farbkuppler ein oder mehrere Polymere enthalten. Ein gebräuchliches Bindemittel ist Gelatine. 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 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. Für die Verwendung als Bindemittel ist es von Bedeutung, daß die betreffenden Polymere noch über eine ausreichende Menge an funktionellen Gruppen verfügen, so daß durch Umsetzung mit geeigneten Härtungsmitteln genügend widerstandsfähige Schichten erzeugt werden können. Solche funktionellen Gruppen sind insbesondere Aminogruppen, aber auch Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und aktive Methylengruppen. Bevorzugtes Bindemittel des erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials ist Gelatine.

Die Schichten des fotografischen Materials können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Härtern des Epoxidtyps, des heterocyclischen Ethylenimins und des Acryloyltyps. Weiterhin ist es auch möglich, die Schichten gemäß dem Verfahren der deutschen Offenlegungsschrift 2 218 009 zu härten, um farbfotografische Materialien zu erzielen, die für eine Hochtemperaturverarbeitung geeignet sind. Es ist ferner möglich, die fotografischen Schichten mit Härtern der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten oder mit Härtern vom Vinylsulfon-Typ. Weitere geeignete Härtungsmittel sind aus den deutschen Offenlegungsschriften 2 439 551, 2 225 230, 2 317 672 und aus der oben angegebenen Research Disclosure 17 643, Abschnitt XI, bekannt.

Weitere geeignete Zusätze werden in der Research Disclosure 17 643 und in "Product Licensing Index" von Dezember 1971, Seiten 107-110, angegeben. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Sofort-Härtungsmitteln.

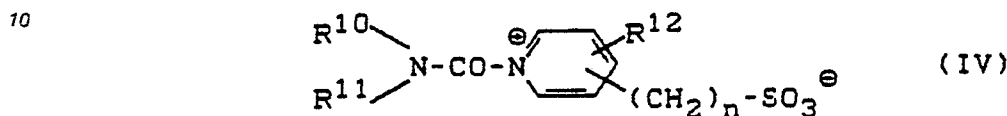
Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Begasung bzw. spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise nach 8 Stunden die Härtung soweit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensito-

EP 0 330 018 A2

metrie 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. 16 (1972), 449.

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

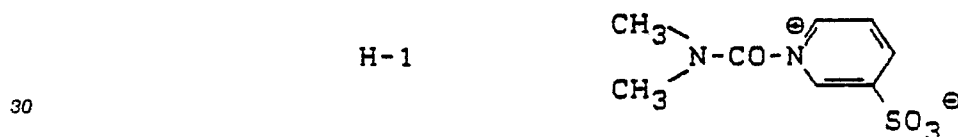
Geeignete Beispiele für Sofort-Härtungsmittel sind Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln:



15 worin bedeuten:

R¹⁰ und R¹¹ einzeln gleich oder verschieden, jeweils eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder mit einem Halogenatom substituierte Aryl- oder Aralkylgruppe, oder zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder mit einem Halogenatom substituierten heterocyclischen Ringes, z. B. eines Piperidin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome,
 20 R¹² ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen,
 n gleich 0 oder 2.

Solche Härtungsmittel sind beispielsweise in DE-A-24 39 551 beschrieben. Beispiele für solche Härtungsmittel (H-) sind im folgenden aufgeführt:



35

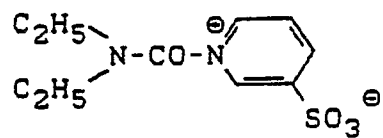
40

45

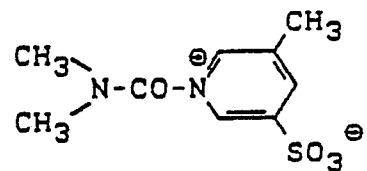
50

55

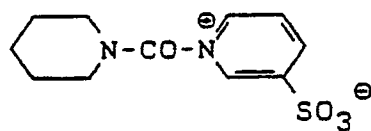
H-2



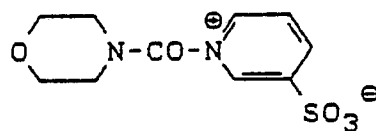
H-3



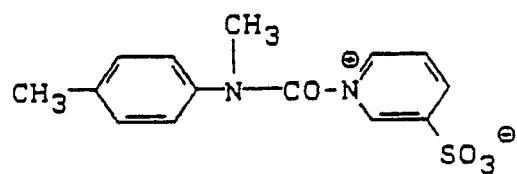
H-4



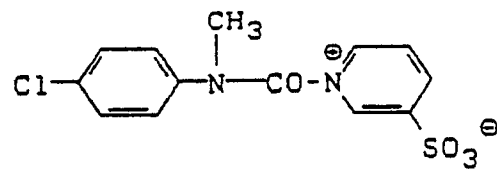
H-5



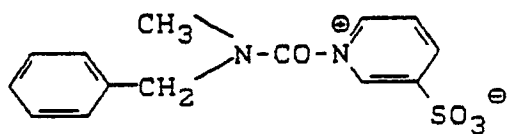
H-6



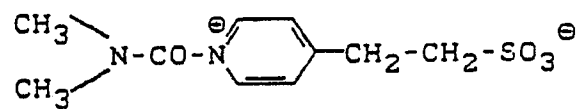
H-7



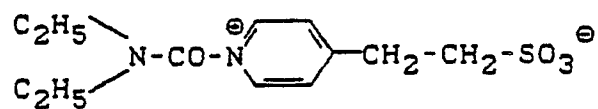
H-8



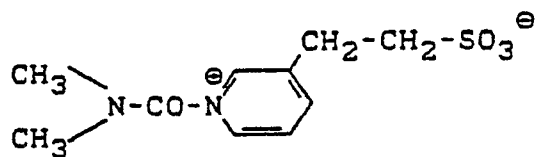
H-9



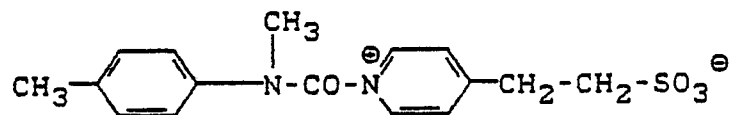
H-10



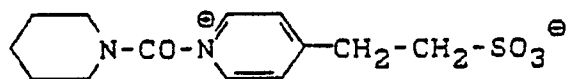
H-11



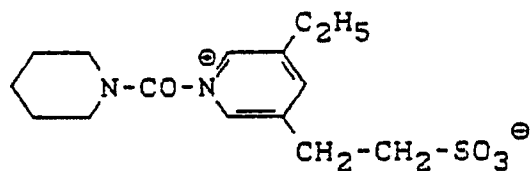
H-12



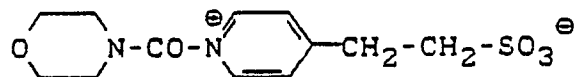
H-13



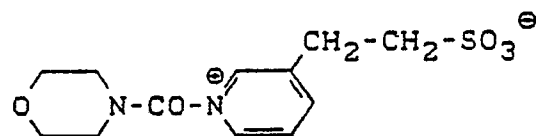
H-14



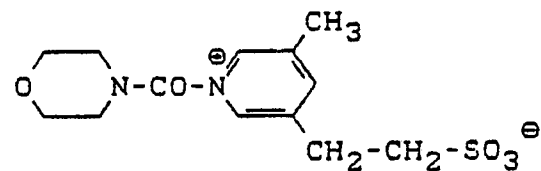
H-15



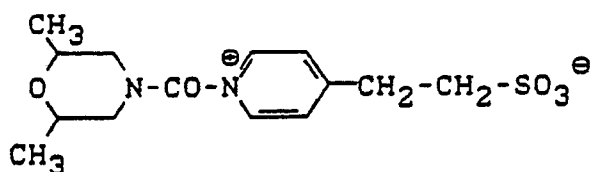
H-16



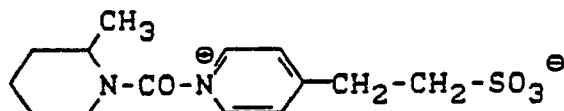
H-17



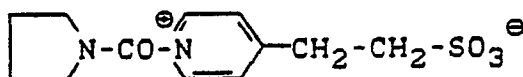
H-18



H-19



H-20



Bei der Herstellung des lichtempfindlichen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials können die diffusionsfesten Kuppler in bekannter Weise in die Gießlösung der Silberhalogenidemulsionsschichten oder anderer Kolloidschichten eingearbeitet werden. Beispielsweise können die öllöslichen oder hydrophoben Kuppler vorzugsweise aus einer Lösung in einem geeigneten Kupplerlösungsmittel (Ölbildner) gegebenfalls in Anwesenheit eines Netz- oder Dispergiemittels zu einer hydrophilen Kolloidlösung zugefügt werden. Die hydrophile Gießlösung kann selbstverständlich neben dem Bindemittel andere übliche Zusätze enthalten. Die Lösung des Kupplers braucht nicht direkt in die Gießlösung für die Silberhalogenidemulsionsschicht oder eine andere wasserdurchlässige Schicht dispergiert zu werden; sie kann vielmehr auch vorteilhaft zuerst in einer wäßrigen nichtlichtempfindlichen Lösung eines hydrophilen Kolloids dispergiert werden, worauf das erhaltene Gemisch gegebenenfalls nach Entfernung der verwendeten niedrig siedenden organischen Lösungsmittel mit der Gießlösung für die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht oder einer anderen wasserdurchlässigen Schicht vor dem Auftragen vermischt wird.

Entsprechende Methoden sind beispielsweise beschrieben in US-A-2 322 027, DE-A-1 722 192 und EP-A-0 043 037. Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Gießlösung eingebracht werden. Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A-25 41 230, DE-A-25 41 274, DE-A-28 35 856, EP-A-0 014 921, EP-A-0 069 671, EP-A-0 130 115, US-A-4 291 113.

Das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial zur Herstellung mehrfarbiger Bilder enthält in räumlicher und spektraler Zuordnung zu den Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit Farbkuppler zur Erzeugung der unterschiedlichen Teilfarbenbilder Cyan, Purpur und Gelb. Unter räumlicher Zuordnung ist dabei zu verstehen, daß der Farbkuppler sich in einer solchen räumlichen Beziehung zu der Silberhalogenidemulsionsschicht befindet, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bildgemäße Übereinstimmung zwischen dem bei der Entwicklung gebildeten Silberbild und dem aus dem Farbkuppler erzeugten Farbbild zuläßt. Dies wird in der Regel dadurch erreicht, daß der Farbkuppler in der Silberhalogenidemulsionsschicht selbst enthalten ist oder in einer hierzu benachbarten gegebenenfalls nichtlichtempfindlichen Bindemittelschicht.

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

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

Rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist folglich bei bevorzugten Ausführungsformen mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel ein Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp. Geeignete Farbkuppler sind in EP-A-0 184

057, EP-A-0 175 573, EP-A-0 161 626, EP-A-0 028 099, EP-A-0 067 689, EP-A-0 142 086, DE-A-2 028 601 beschrieben.

Grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes zugeordnet, wobei üblicherweise Farbkuppler vom
5 Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder verschiedener Pyrazoloazole Verwendung finden. Purpurkuppler dieser Art sind in DE-A-3 516 996 und DE-A-3 516 945 zu finden.

Blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten schließlich ist mindestens ein nichtdiffundieren-
der Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes zugeordnet. Farbkuppler dieser Art sind in
10 großer Zahl bekannt und in einer Vielzahl von Patentschriften beschrieben. Beispielfhaft sei hier auf die Veröffentlichungen "Farbkuppler" von W. PELZ in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band III, Seite 111 (1961) und von K. VENKATARAMAN in "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. 4, 341 bis 387, Academic Press (1972), verwiesen.

Bei den Farbkupplern kann es sich sowohl um übliche 4-Äquivalentkuppler handeln als auch um 2-
Äquivalentkuppler, bei denen zur Farberzeugung eine geringere Menge Silberhalogenid erforderlich ist. 2-
15 Äquivalentkuppler leiten sich bekanntlich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind sowohl solche zu rechnen, die praktisch farblos sind, als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird. Letztere Kuppler können ebenfalls zusätzlich in den lichtempfindlichen Silberha-
20 logenidemulsionsschichten vorhanden sein und dort als Maskenkuppler zur Kompensierung der unerwünschten Nebendichten der Bildfarbstoffe dienen. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind aber auch die bekannten Weißkuppler zu rechnen, die jedoch bei Reaktion mit Farbentwickleroxidaionsprodukten keinen Farbstoff ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner die bekannten DIR-Kuppler zu rechnen, bei denen es sich um Kuppler handelt, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei
25 Reaktion mit Farbentwickleroxidaionsprodukten als diffundierender Entwicklungsinhibitor in Freiheit gesetzt wird. Auch andere fotografisch wirksame Verbindungen, z. B. Entwicklungsaceferatoren oder Schleiermittel, können bei der Entwicklung aus solchen Kupplern freigesetzt werden.

Die Kuppler können auch in polymerer Form, z. B. als Polymerisatlatex zur Anwendung gelangen.

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise beschrieben in DE-C-1 297 417, DE-A-24 07 569, DE-
30 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. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt.

Die verwendeten Farbkuppler können auch solche sein, die Farbstoffe mit einer schwachen bzw. eingeschränkten Beweglichkeit liefern.

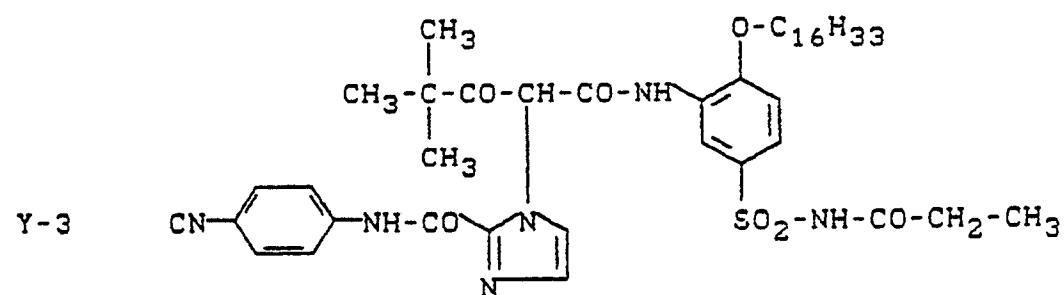
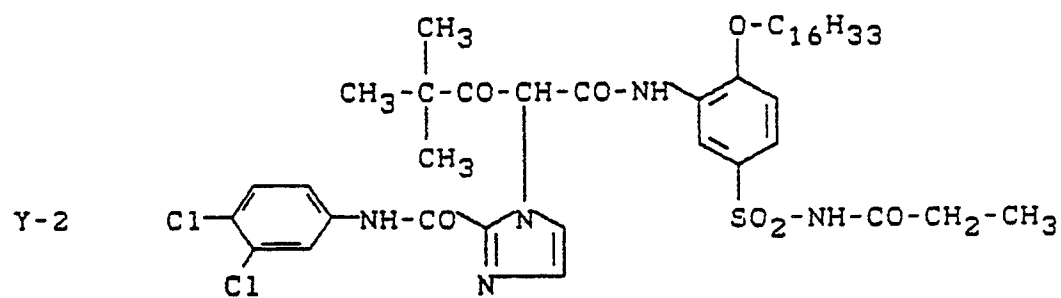
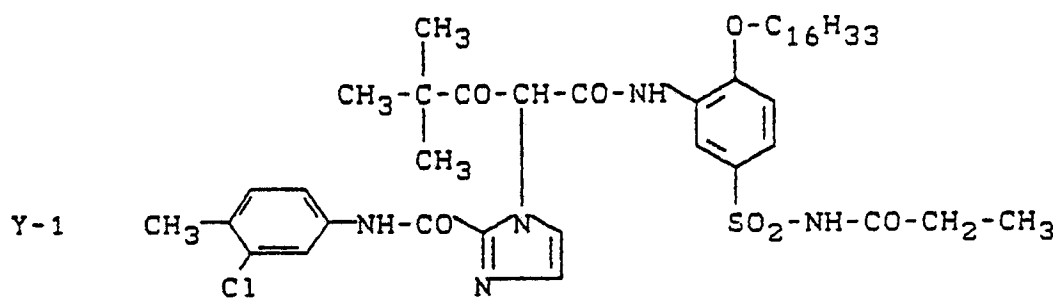
35 Beispiele für besonders geeignete Gelbkuppler sind in folgender Tabelle angegeben:

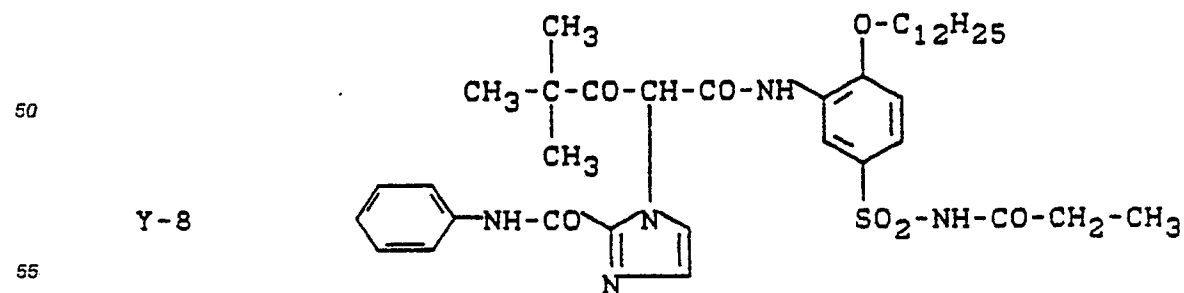
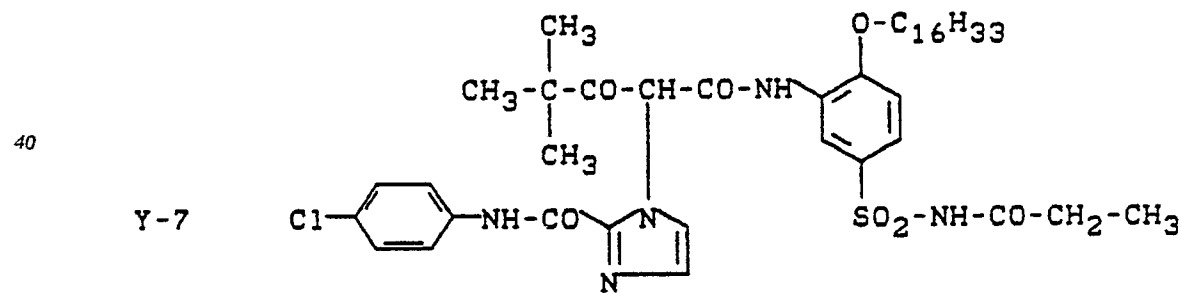
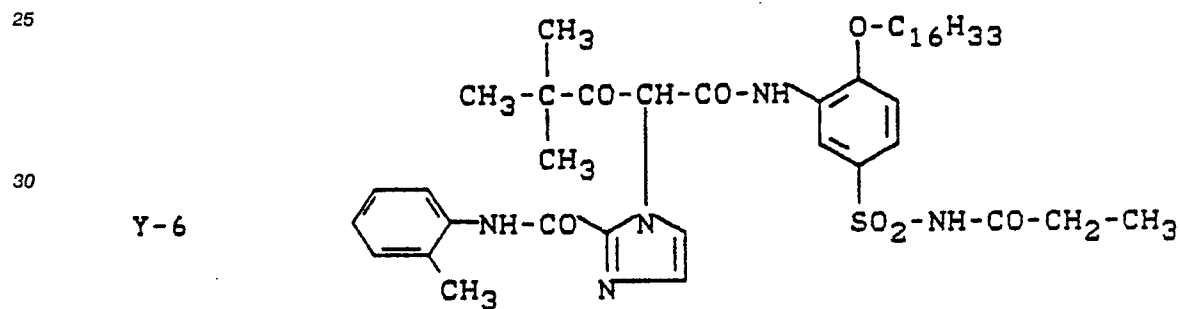
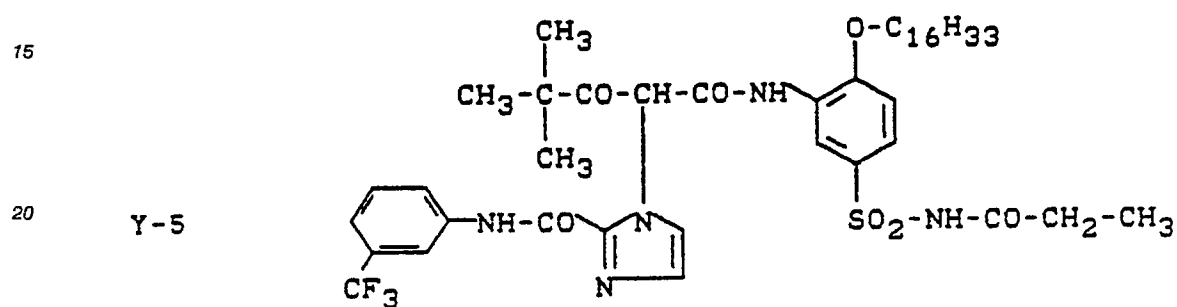
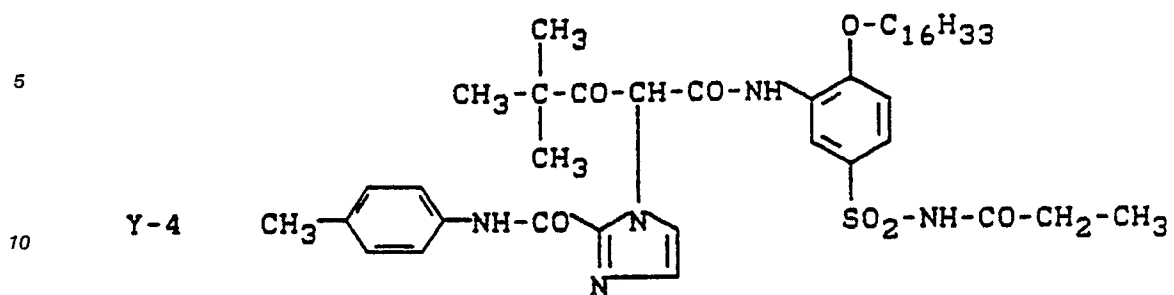
40

45

50

55

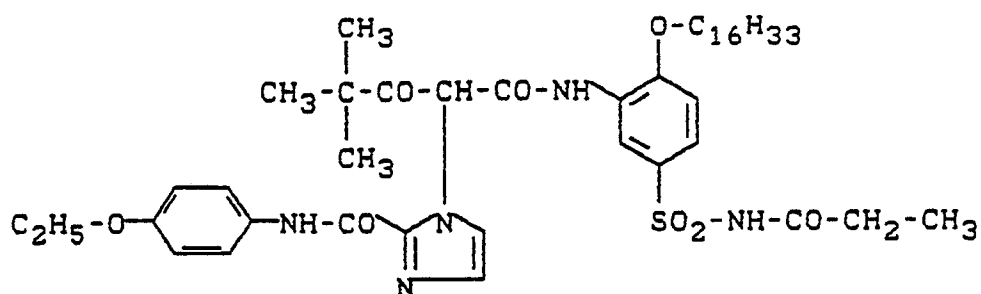




5

Y-9

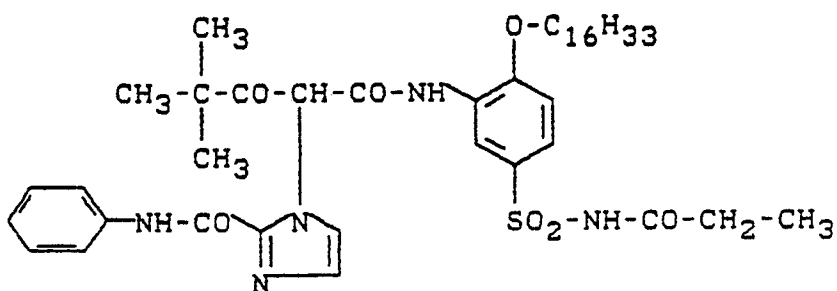
10



15

Y-10

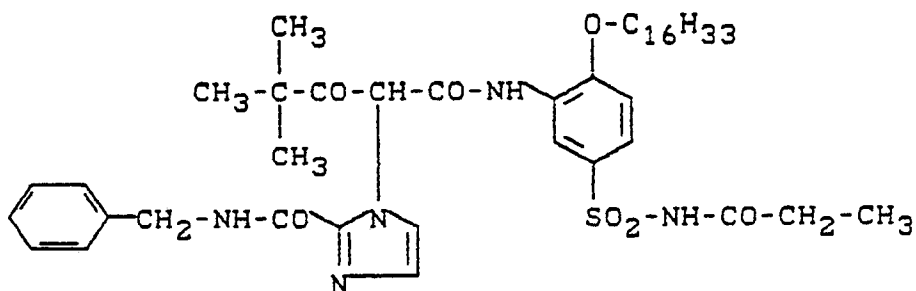
20



25

30

Y-11

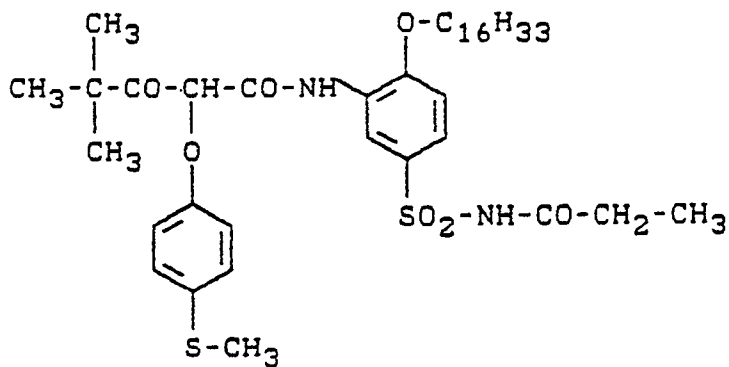


35

40

Y-12

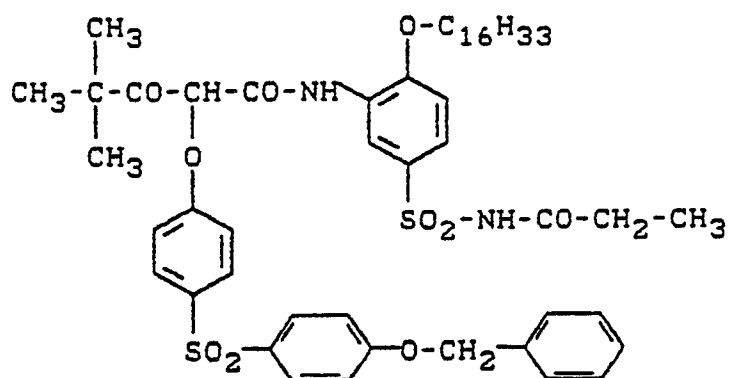
45



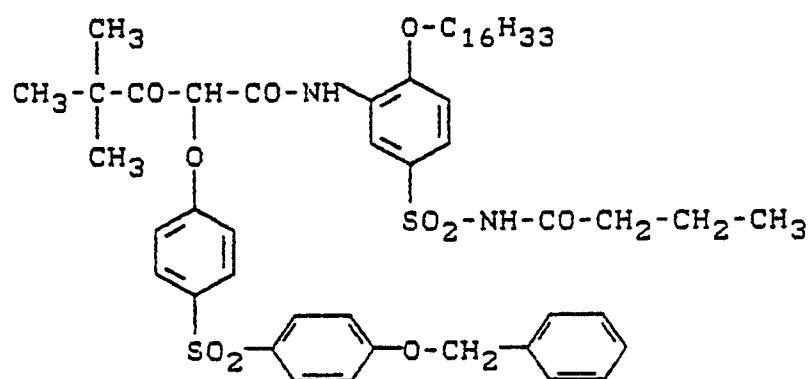
50

55

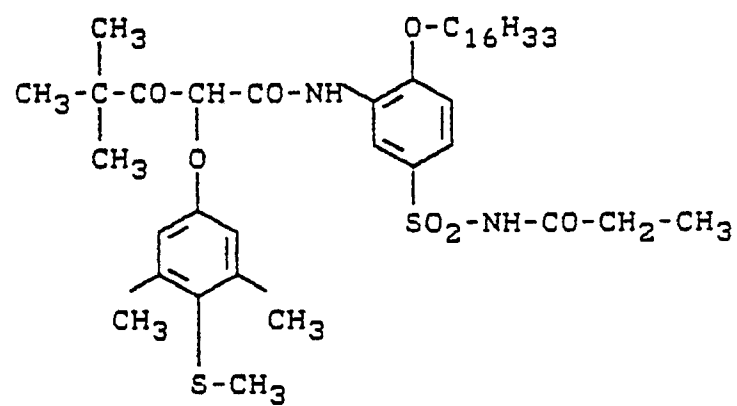
Y-13



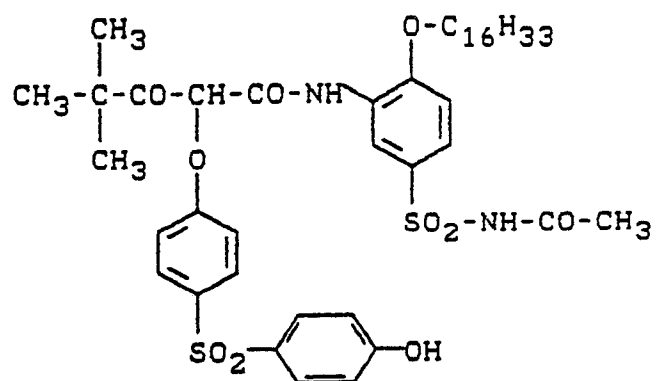
Y-14



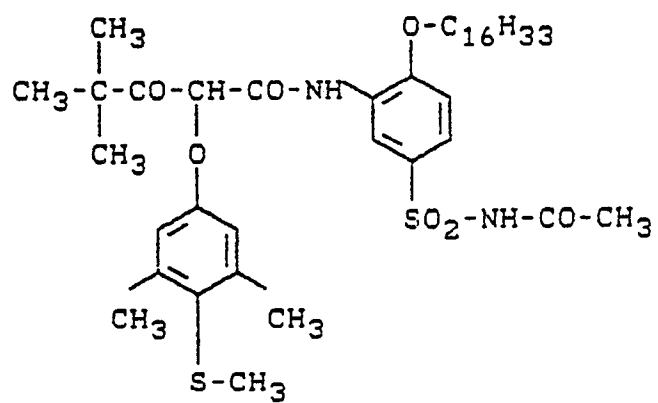
Y-15



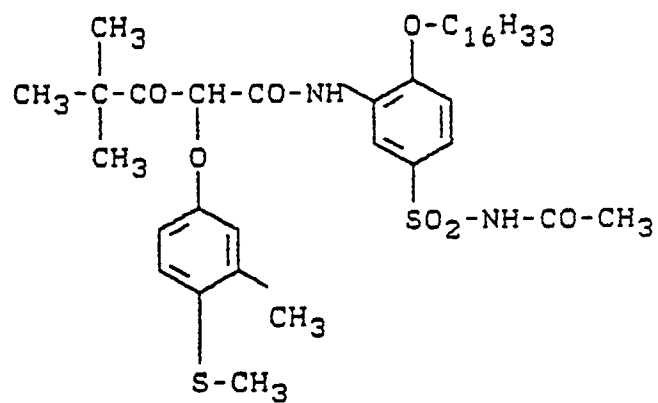
Y-16



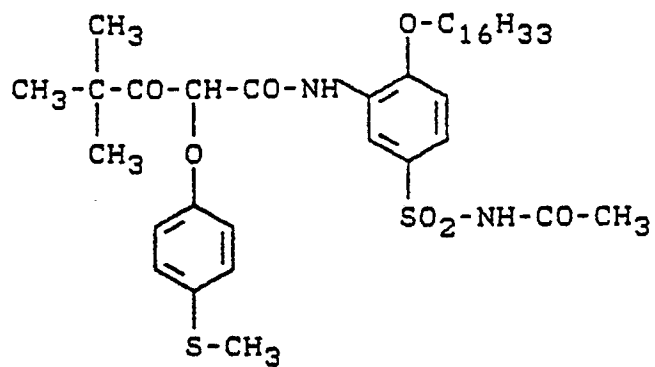
Y-17



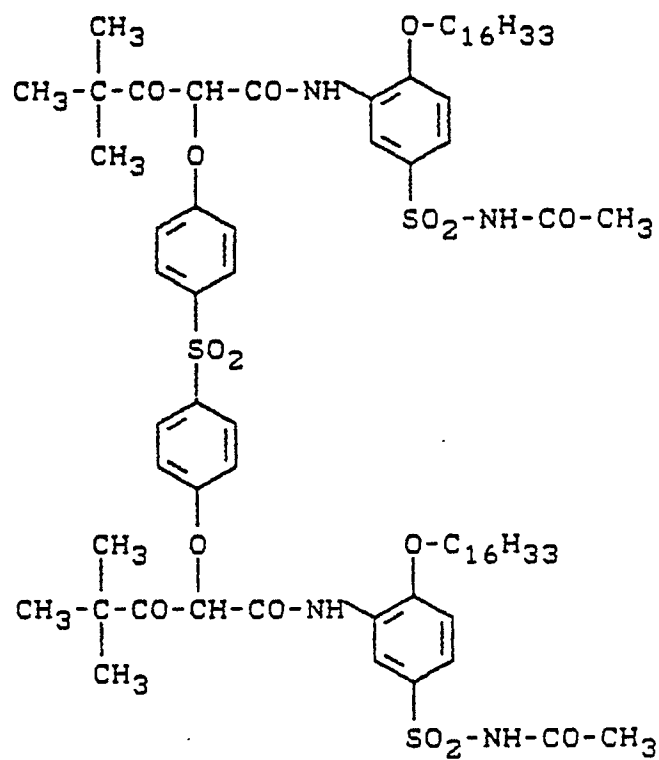
Y-18



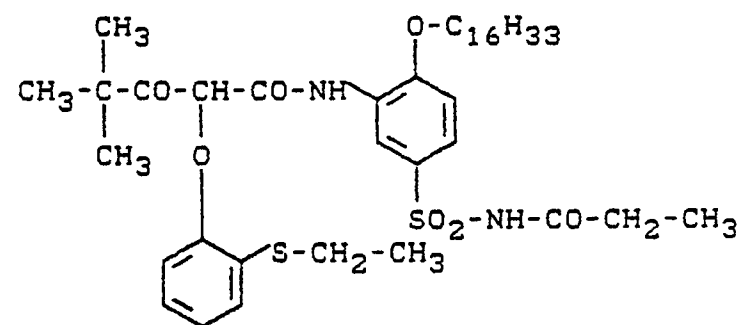
Y-19



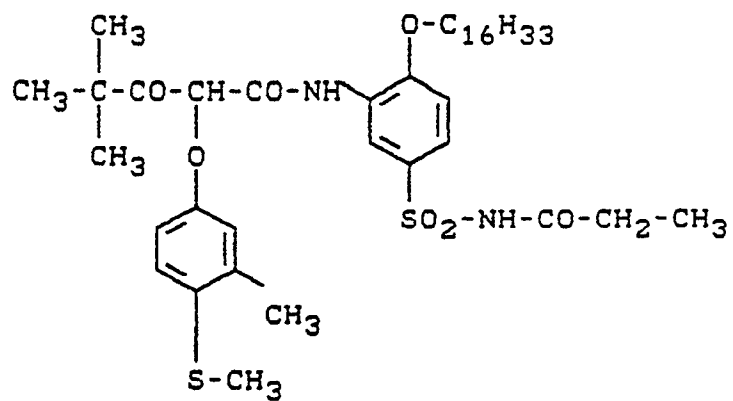
Y-20



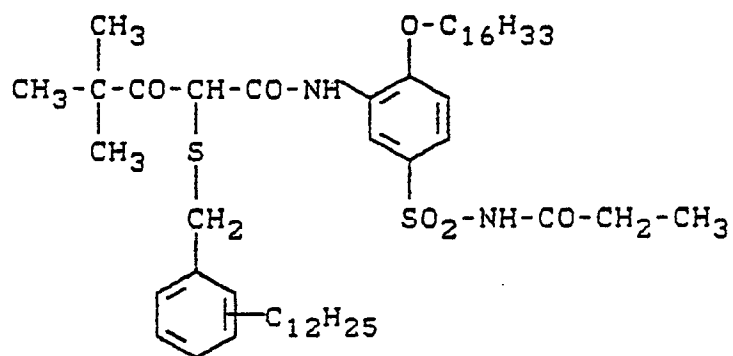
Y-21



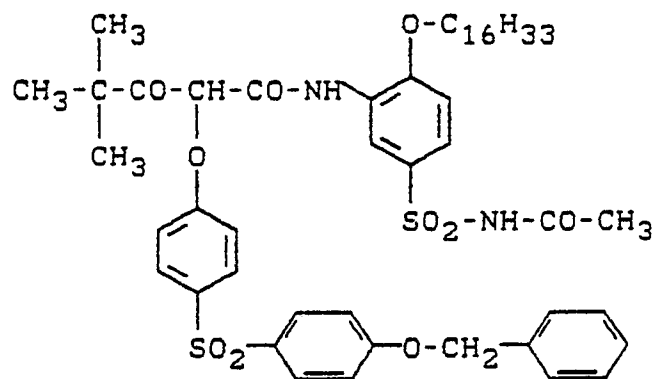
Y-22

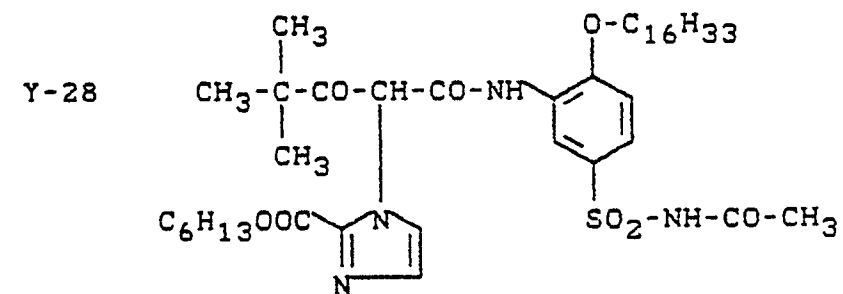
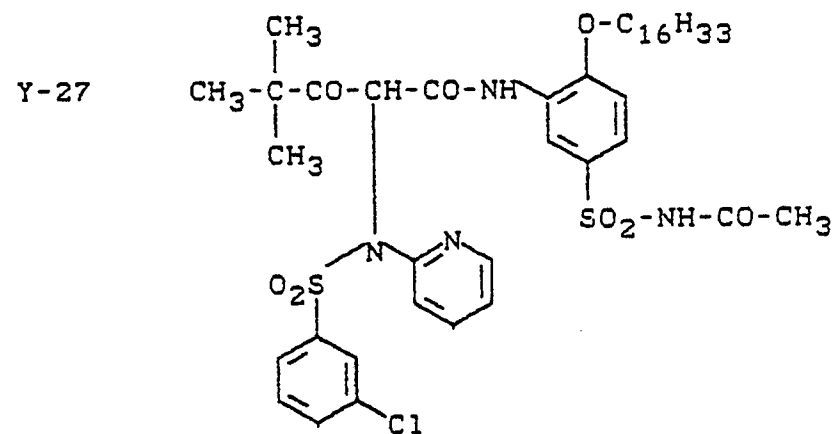
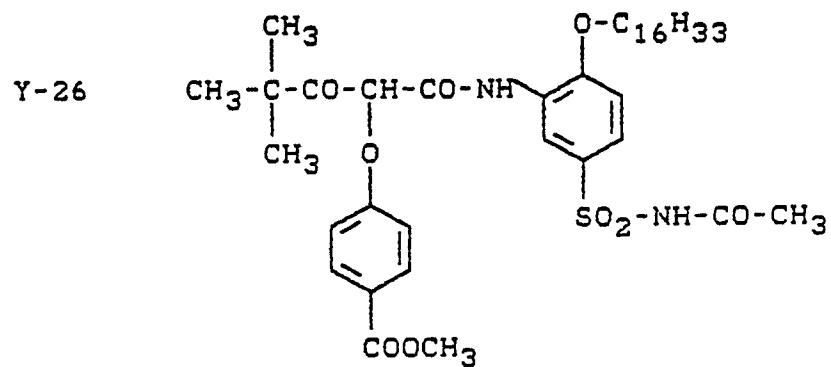
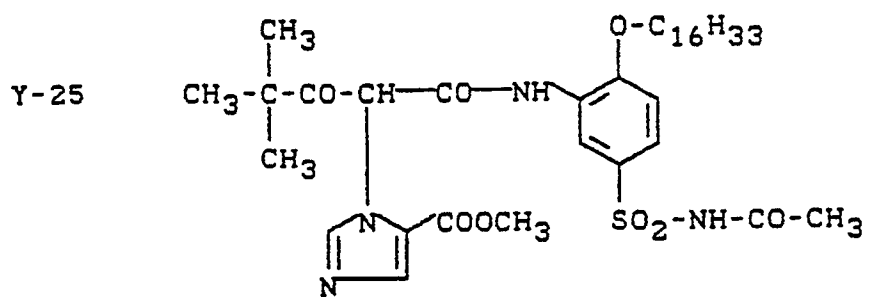


Y-23

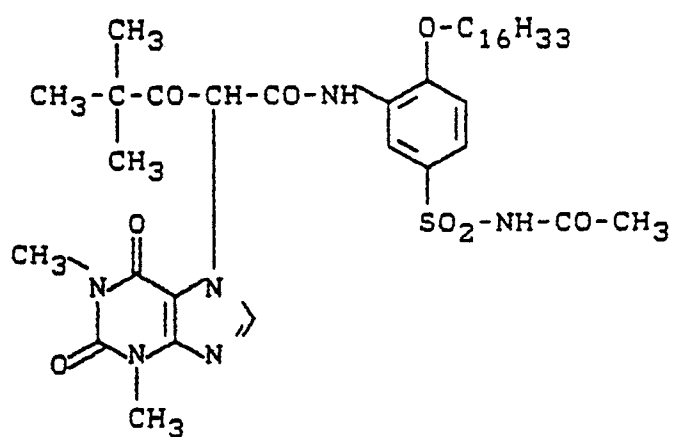


Y-24

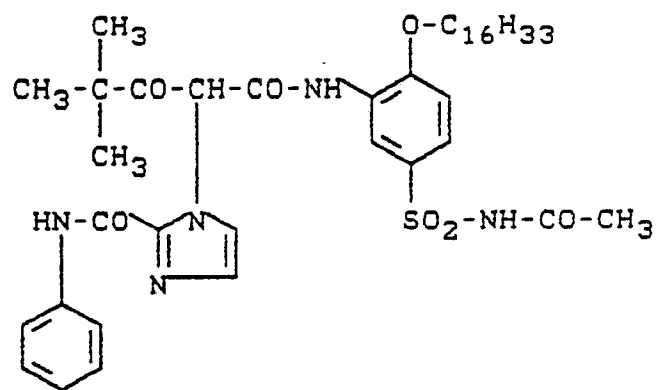




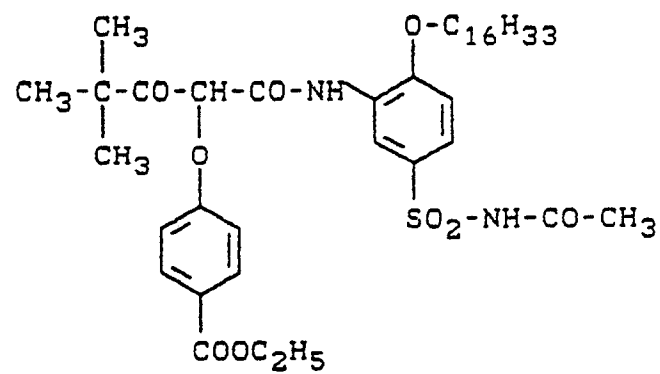
Y-29

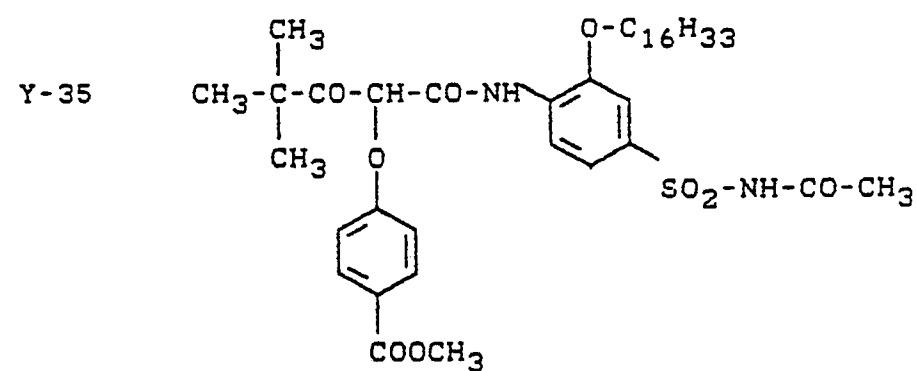
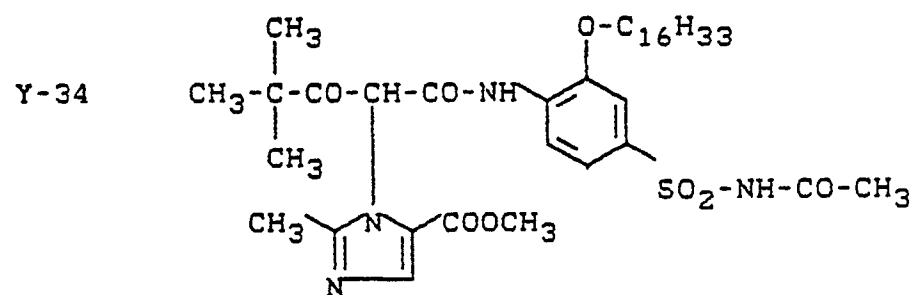
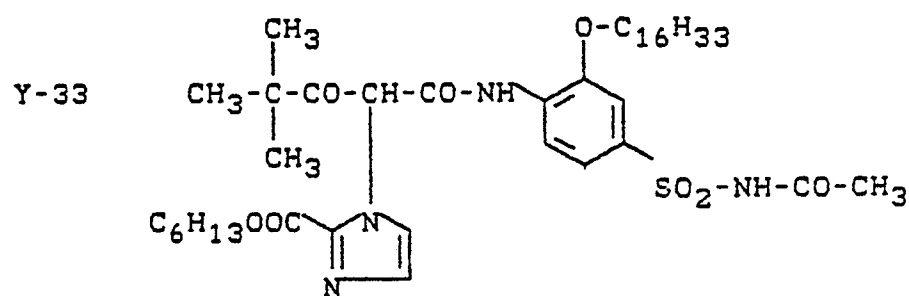
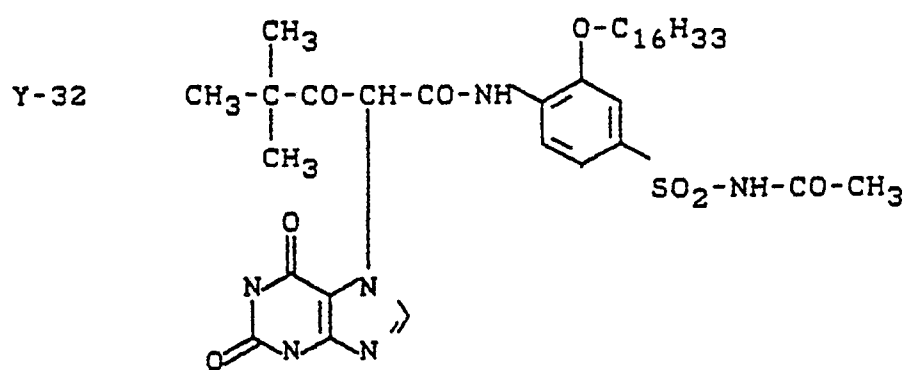


Y-30

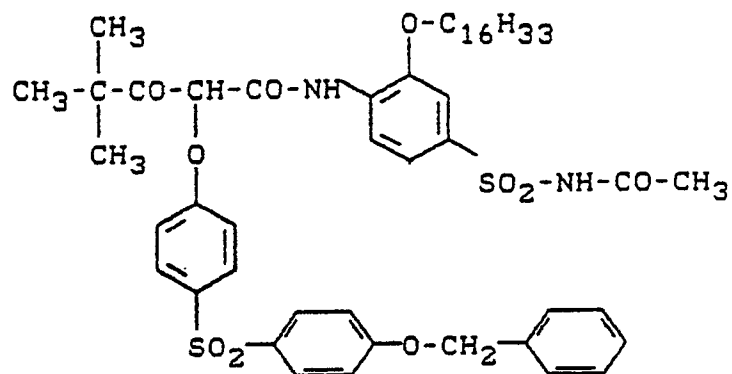


Y-31

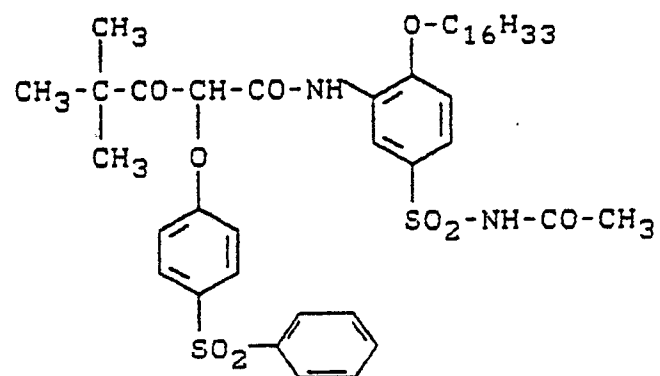




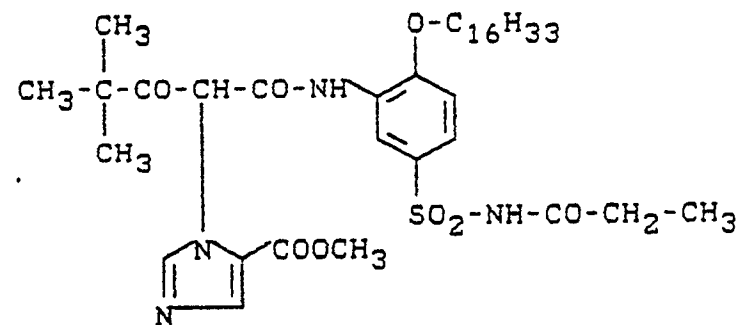
Y-36



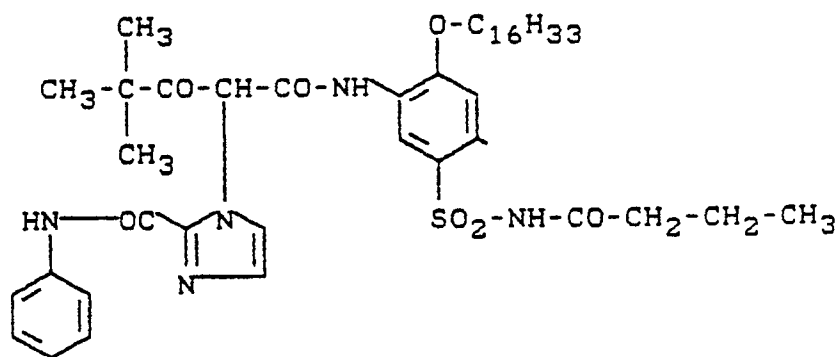
Y-37



Y-38



Y-39



10



C-1

25



C-2

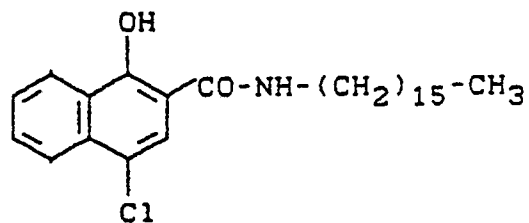


45

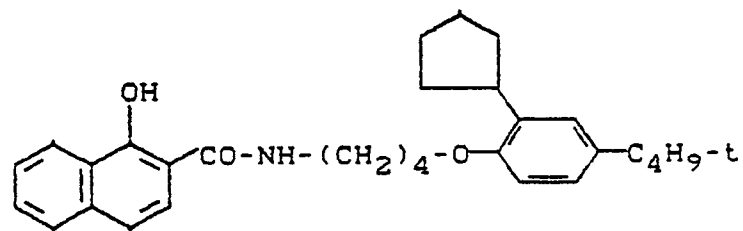
50

55

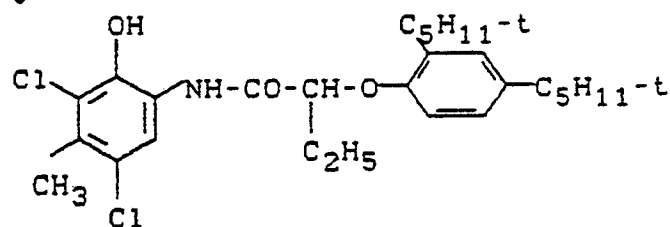
C-3



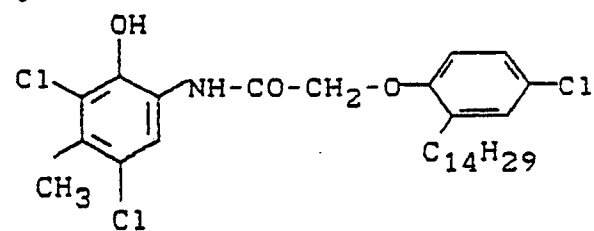
C-4



C-5



C-6



10



20



30



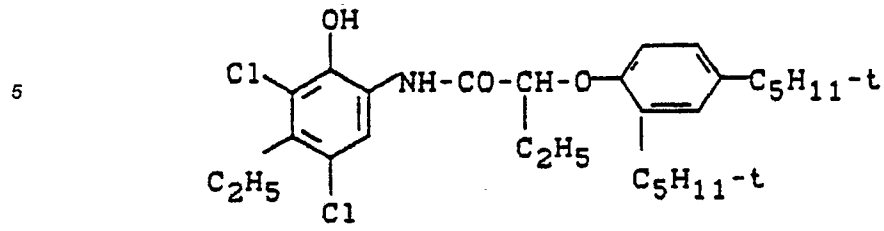
40



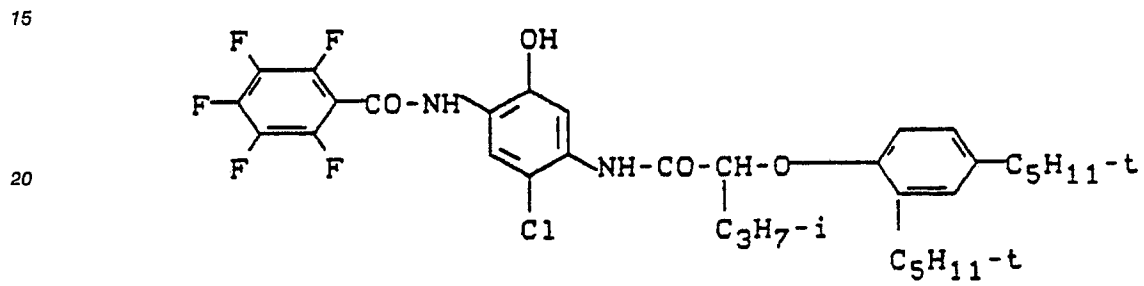
50

55

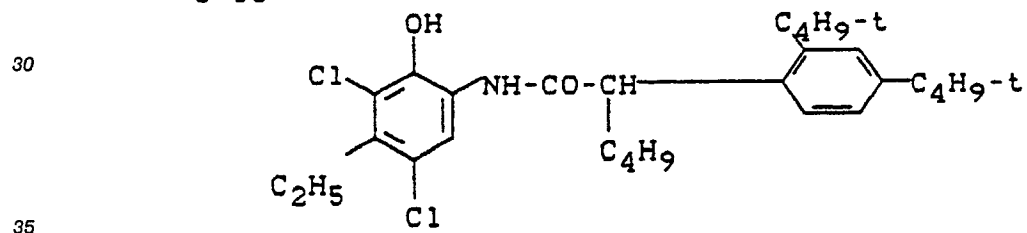
C-11



C-12



C-13



Als Purpurkuppler können folgende Verbindungen verwendet werden:

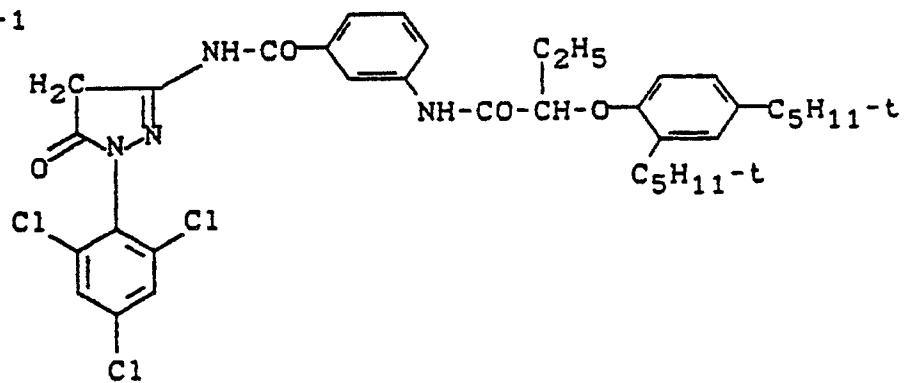
40

45

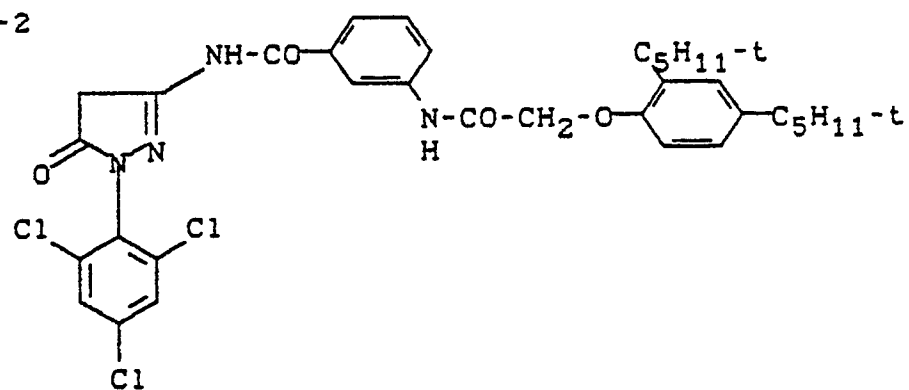
50

55

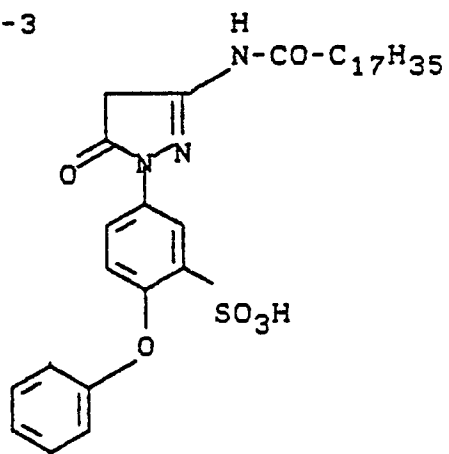
M-1



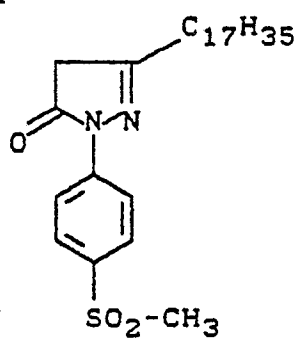
M-2



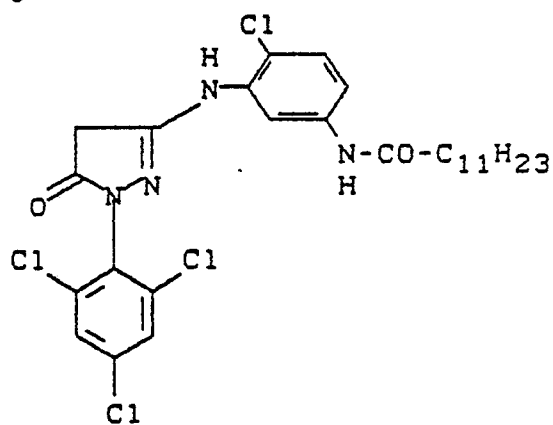
M-3



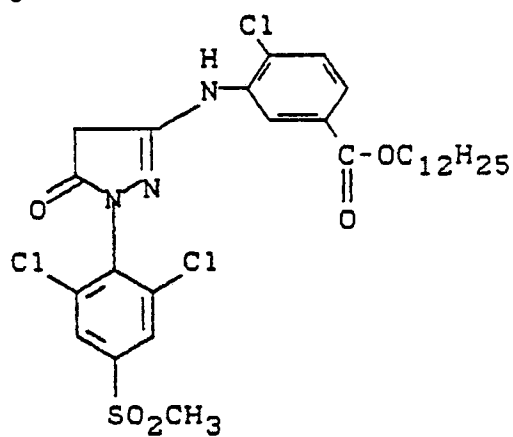
M-4



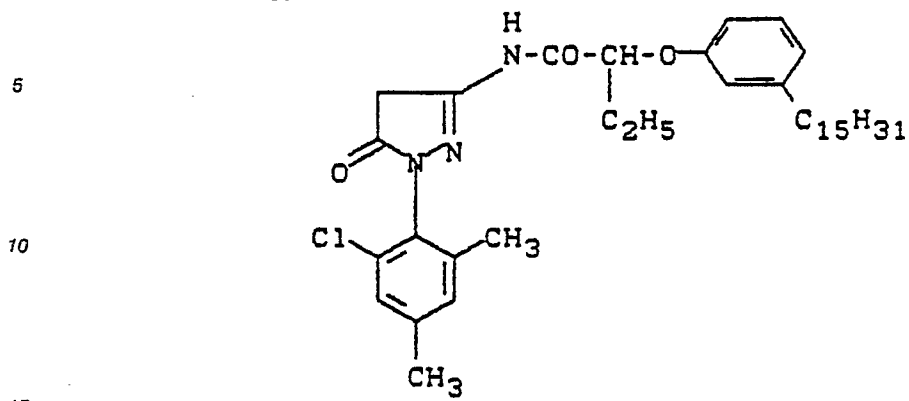
M-5



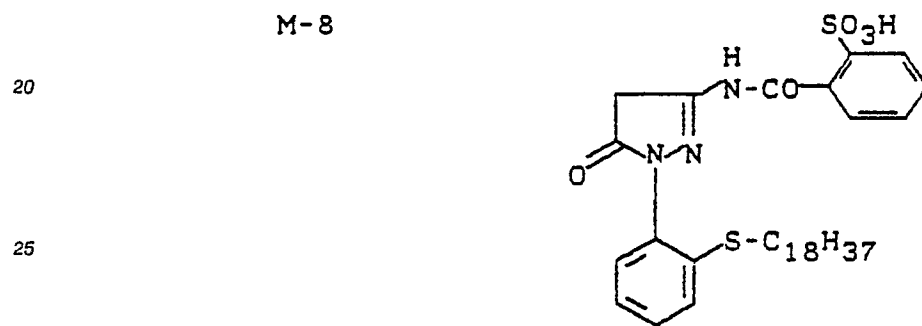
M-6



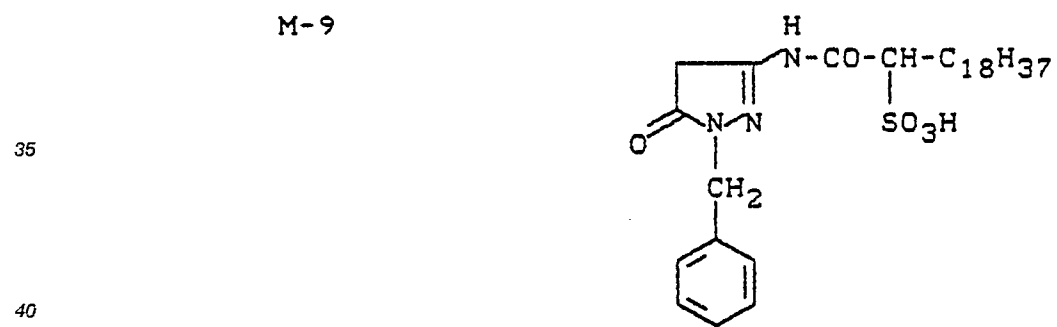
M-7

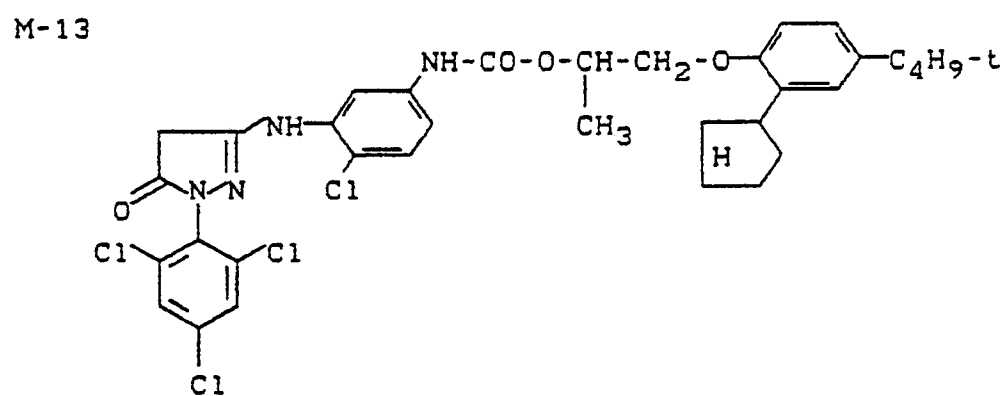
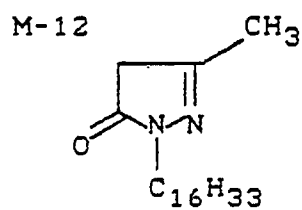
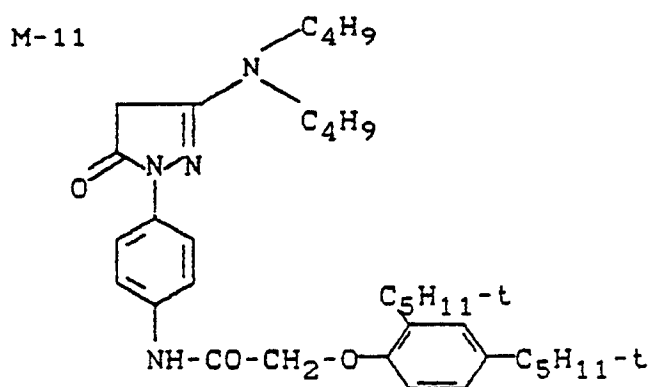
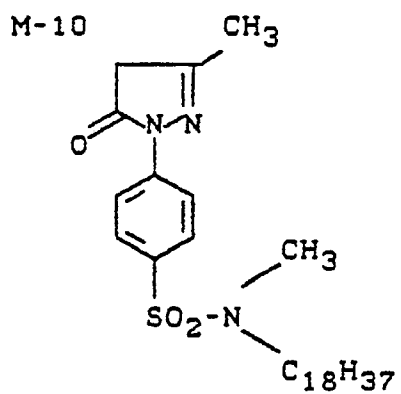


M-8

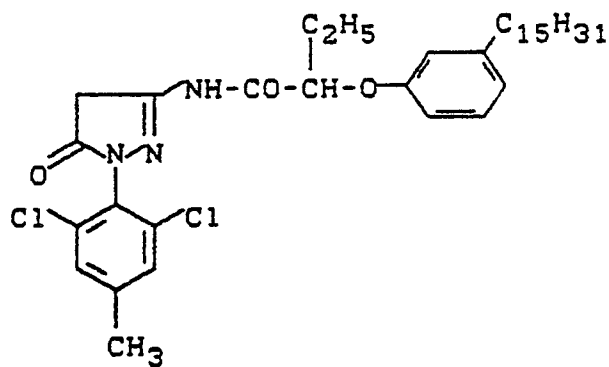


M-9

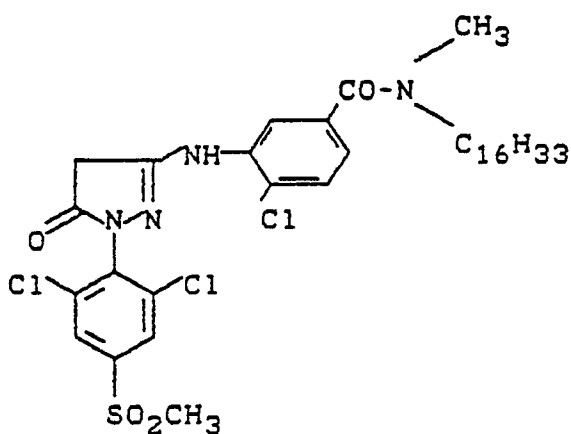




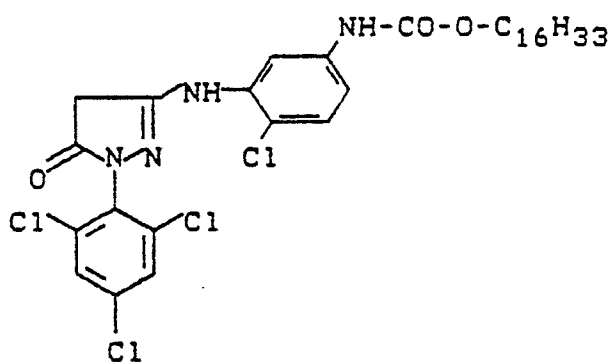
M-14



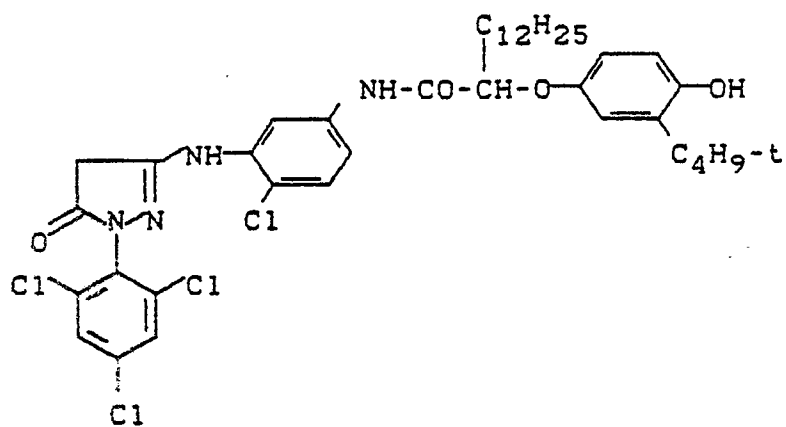
M-15



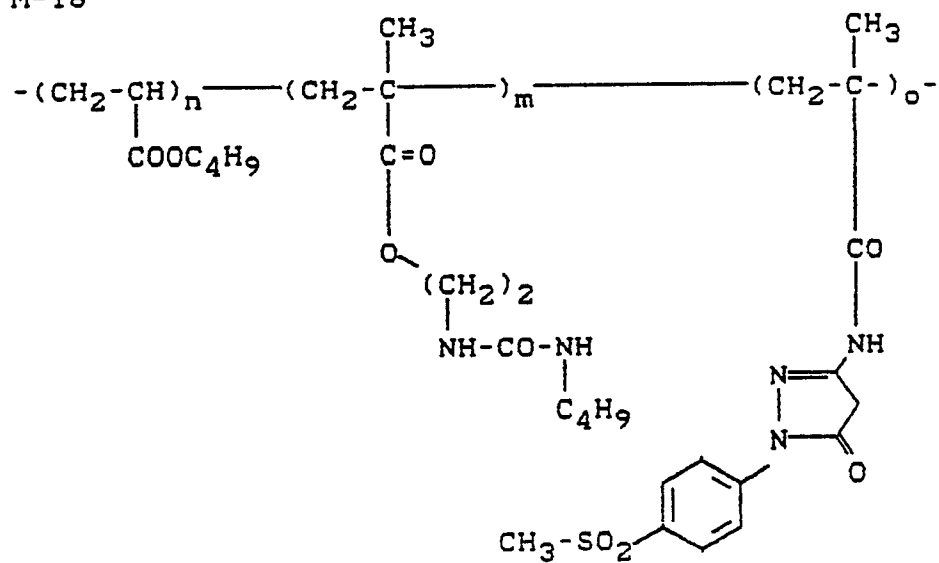
M-16



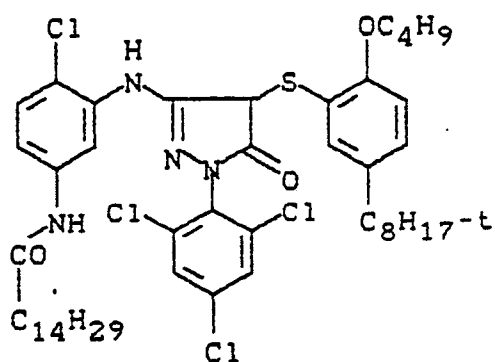
M-17



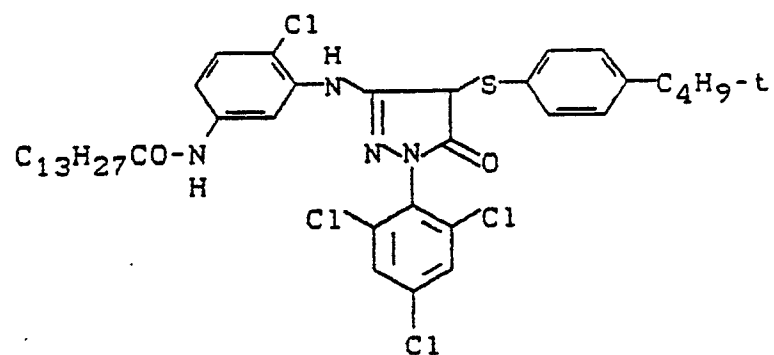
M-18



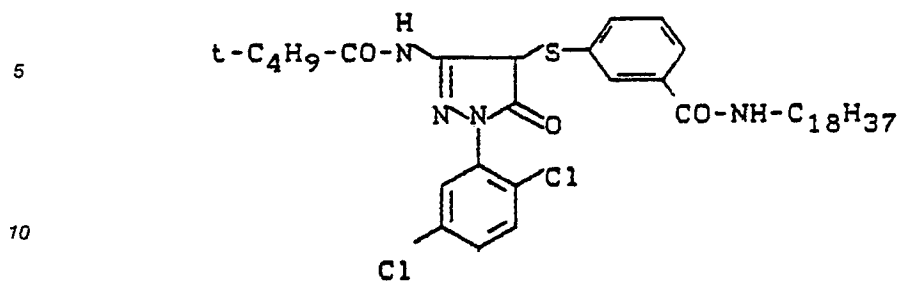
M-19



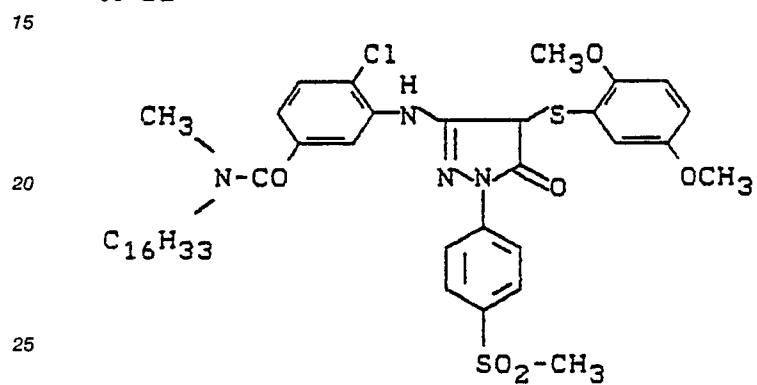
M-20



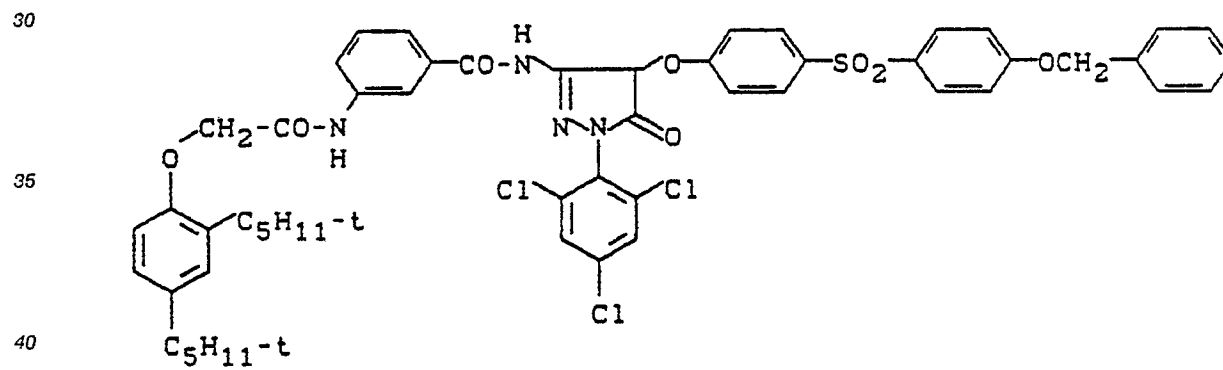
M-21



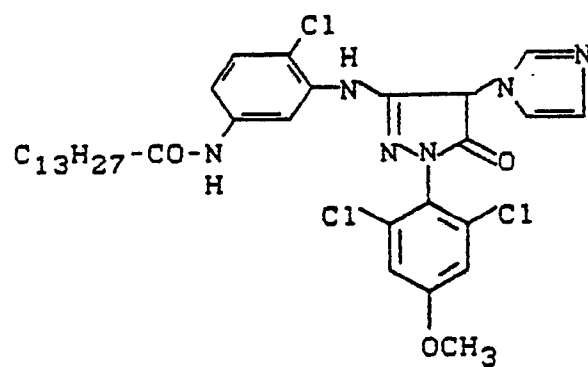
M-22



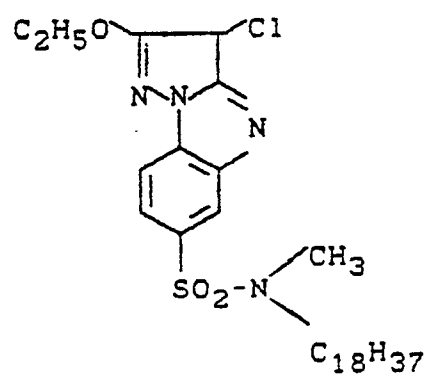
M-23



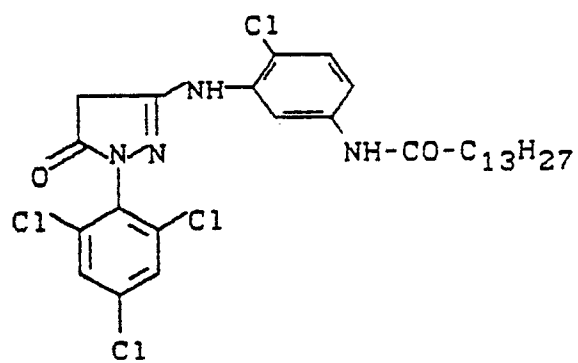
M-24



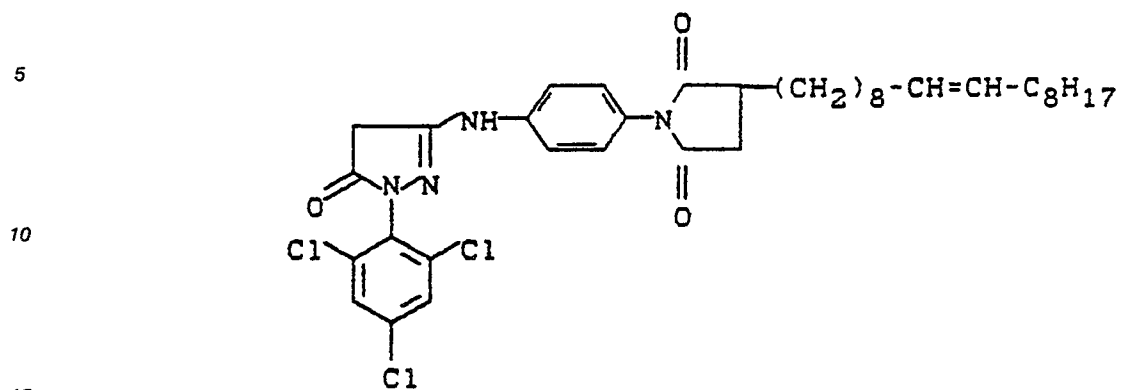
M-25



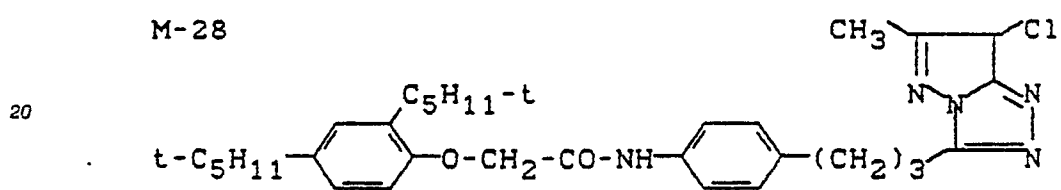
M-26



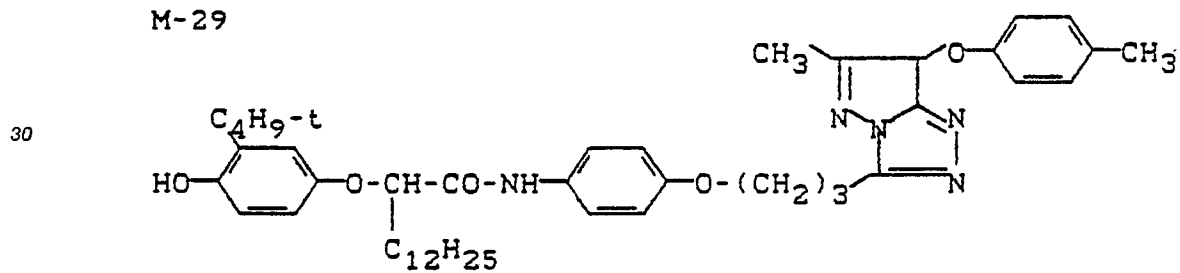
M-27



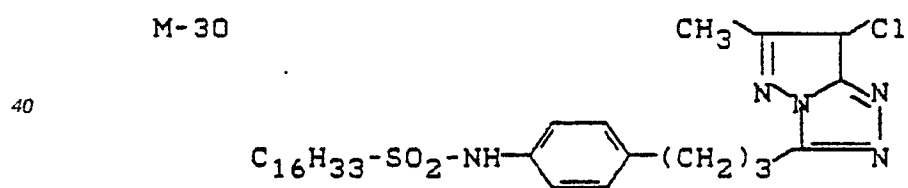
M-28



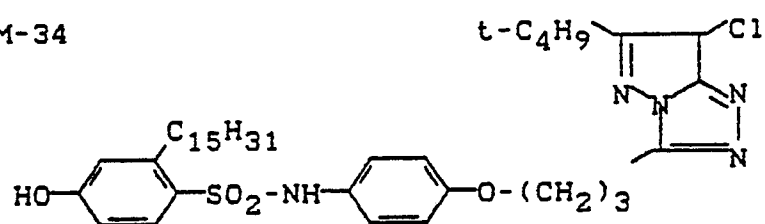
M-29



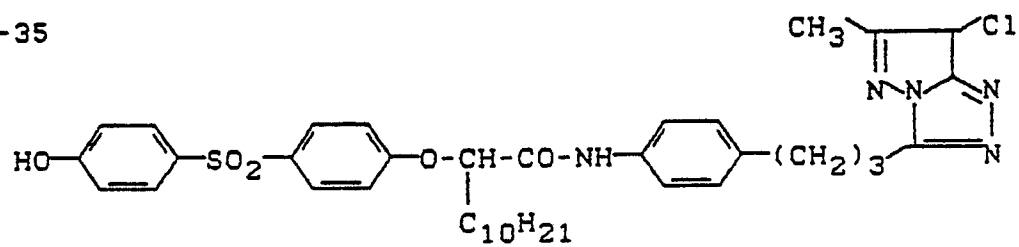
M-30



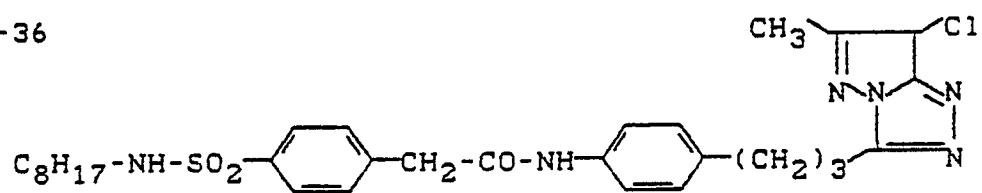
M-34



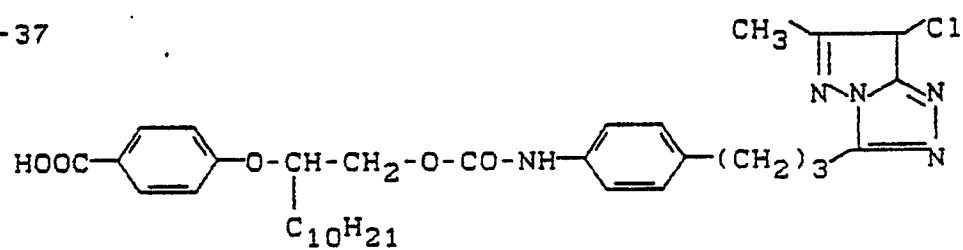
M-35



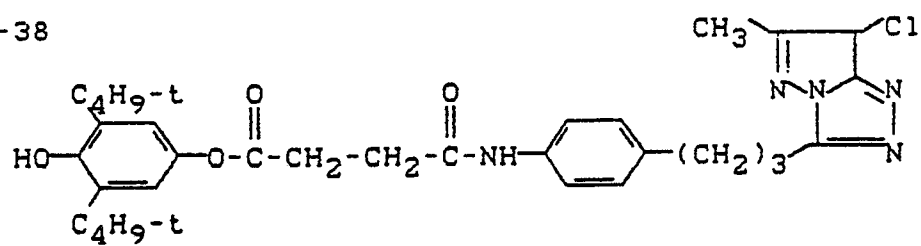
M-36



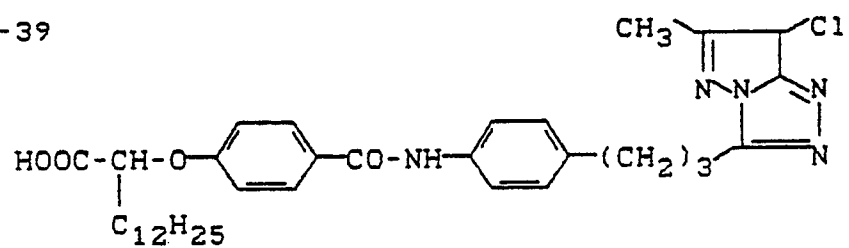
M-37



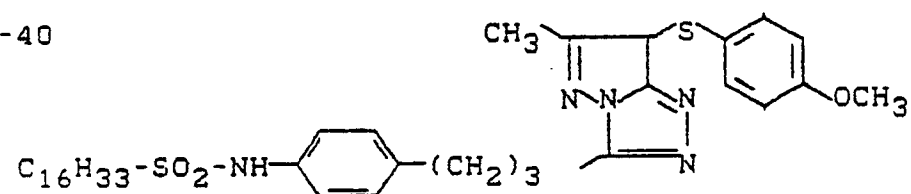
M-38



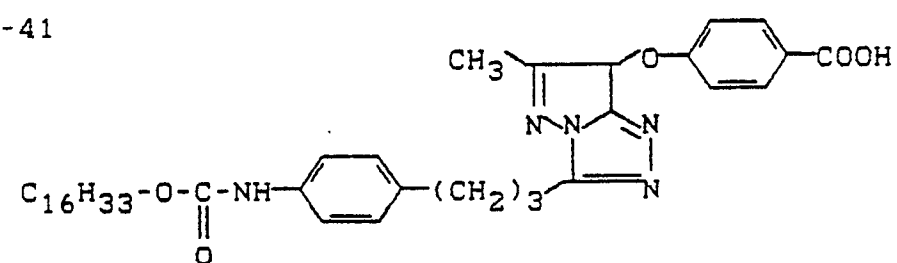
M-39



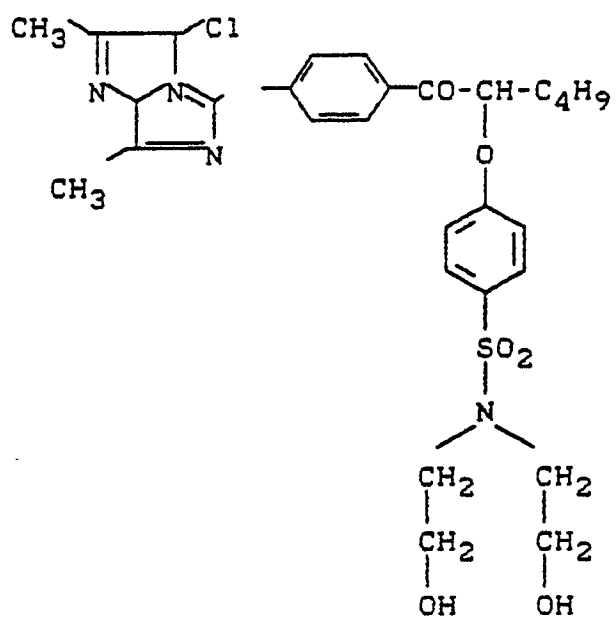
M-40



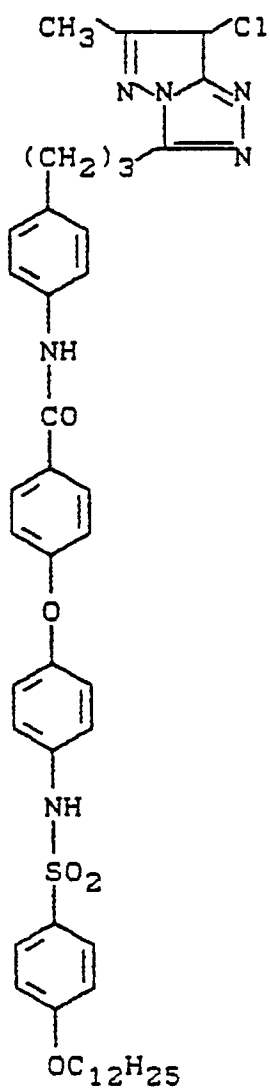
M-41



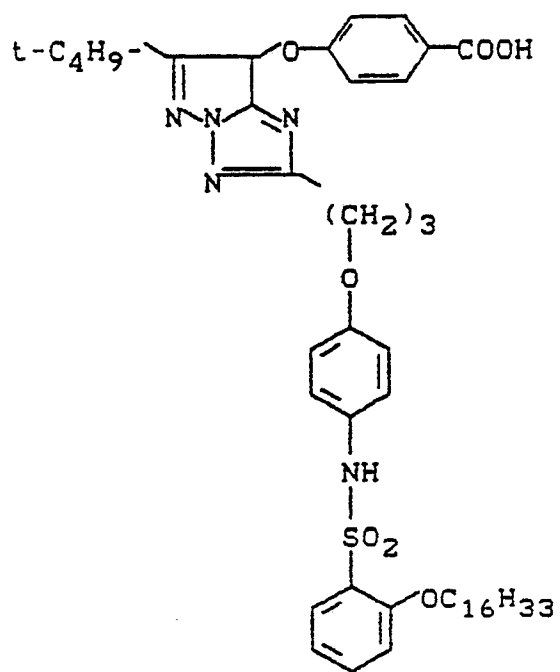
M-42



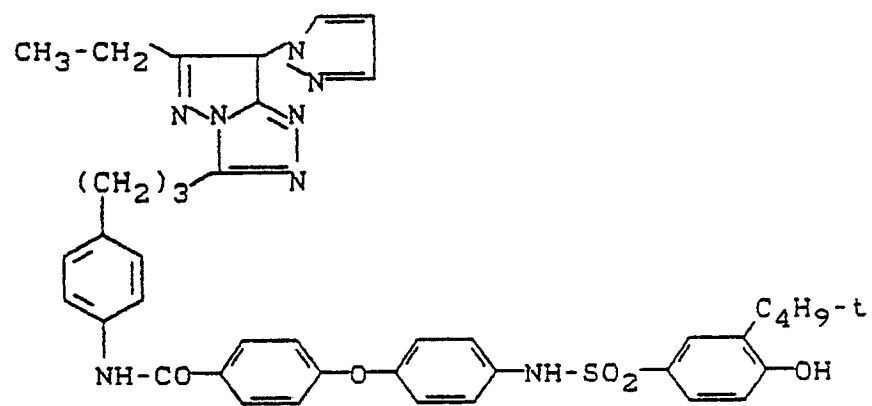
M-43



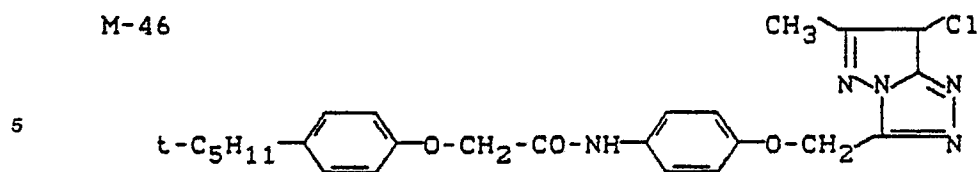
M-44



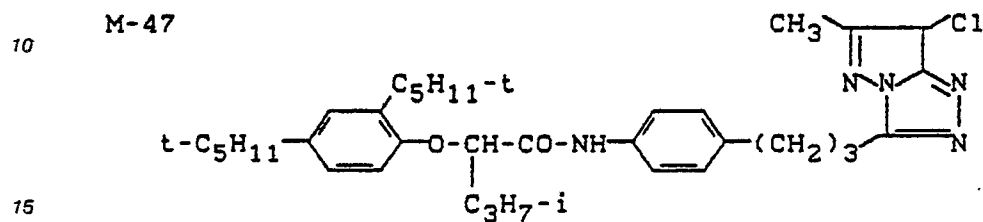
4-45



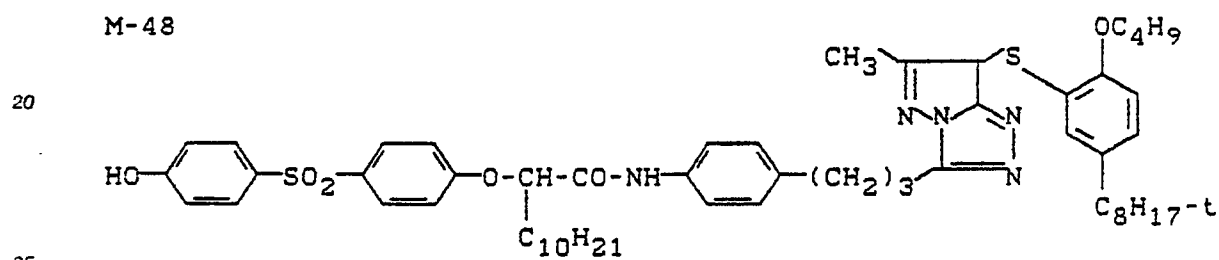
M-46



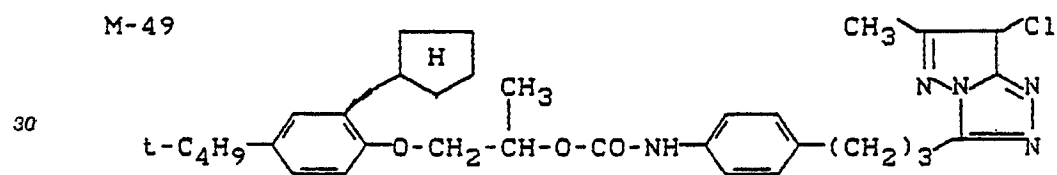
M-47



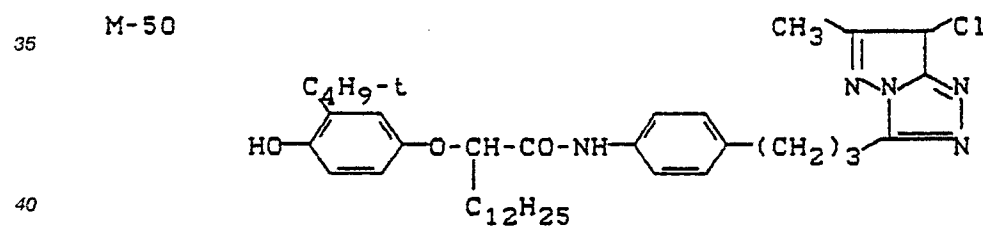
M-48



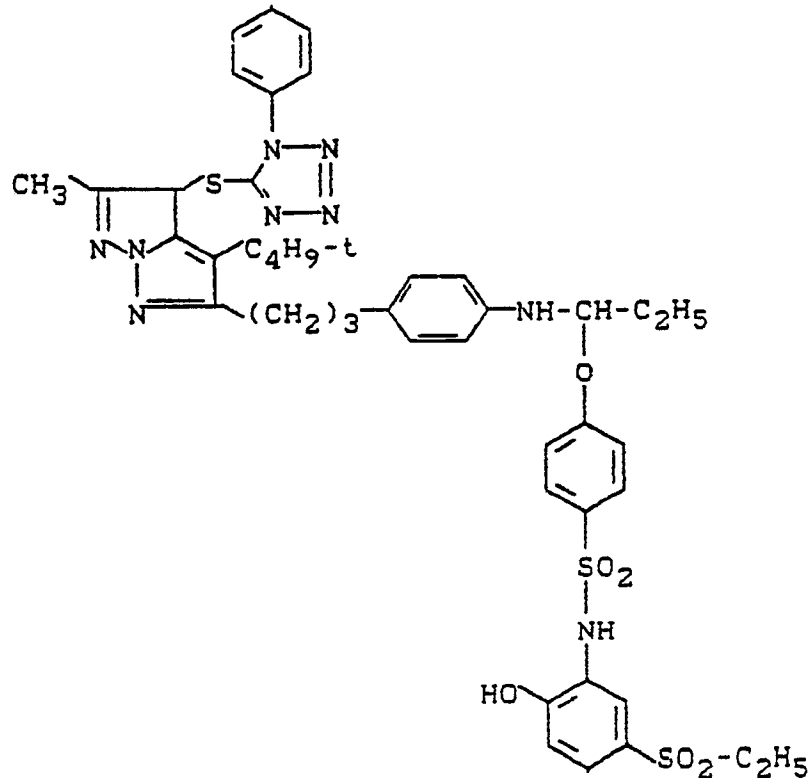
M-49



M-50



M-51



Über die genannten Bestandteile hinaus kann das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung weitere Zusätze enthalten, wie zum Beispiel Antioxidantien, farbstoffstabilisierende Mittel und Mittel zur Beeinflussung der mechanischen und elektrostatischen Eigenschaften. Um die nachteilige Einwirkung von UV-Licht auf die mit dem erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial hergestellten Farbbilder zu vermindern oder zu vermeiden, ist es beispielsweise vorteilhaft, in einer oder mehreren der in dem Aufzeichnungsmaterial enthaltenen Schichten, vorzugsweise in einer der oberen Schichten, UV-absorbierende Verbindungen zu verwenden.

Geeignete UV-Absorber sind beispielsweise in US-A-3 253 921, DE-C-2 036 719 und EP-A-0 057 160 beschrieben.

Zur Herstellung farbfotografischer Bilder wird das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial mit einer Farentwicklerverbindung entwickelt. Als Farentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethinfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farentwicklerverbindungen sind aromatische mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine, wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-ethyl-N-methylsulfonylamidoethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin, 1-(N-ethyl-N-hydroxyethyl-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin.

Weitere brauchbare Farentwickler sind beispielsweise beschrieben in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3100 (1951) und in G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seiten 545 ff.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial eignet sich vorzüglich für die Verarbeitung in einem abgekürzten Verarbeitungsprozeß, z.B. in einem Verarbeitungsprozeß, dessen Entwicklungsschritt bei Temperaturen zwischen 25 und 45°C weniger als 3 Minuten, vorzugsweise weniger als 1 Minute dauert. Speziell bei Entwicklung mit benzylalkoholfreien Entwicklerbädern werden vorteilhafte Ergebnisse erhalten.

Vorzugsweise enthält die Farentwicklerlösung $\leq 0,01$ Mol/l Bromid und ≤ 5 ml/l Benzylalkohol.

Nach der Farentwicklung wird das Material üblicherweise gebleicht und fixiert. Bleichung und Fixierung können getrennt voneinander oder auch zusammen durchgeführt werden. Als Bleichmittel können die üblichen Verbindungen verwendet werden, z.B. Fe^{3+} -Salze und Fe^{3+} -Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe usw. Besonders bevorzugt sind Eisen-III-Komplexe von Amino-polycarbonsäuren insbesondere z.B. Ethylendiamintetraessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind

weiterhin Persulfate.

Im folgenden sind die Zusammensetzungen und Verarbeitungszeiten von Entwicklungs- und Bleichfixierbad angegeben, in denen das erfindungsgemäße Material verarbeitet wird. Auf das Wässern folgt übliches Trocknen.

5

10

15

20

25

30

a) Farbentwickler - 45 s - 35 ° C	
Triethanolamin	9,0 g/l
NN-Diethylhydroxylamin	4,0 g/l
Diethylenglykol	0,05 g/l
3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methansulfonamidoethyl-anilin-sulfat	5,0 g/l
Kaliumsulfid	0,2 g/l
Triethylenglykol	0,05 g/l
Kaliumcarbonat	22 g/l
Kaliumhydroxid	0,4 g/l
Ethylendiamintetraessigsäure di-Na-Salz	2,2 g/l
Kaliumchlorid	2,5 g/l
1,2-Dihydroxybenzol-3,4,6-trisulfonsäure-trinatriumsalz	0,3 g/l
auffüllen mit Wasser auf 1.000 ml; pH 10,0	
b) Bleichfixierbad - 45 s - 35 ° C	
Ammoniumthiosulfat	75 g/l
Natriumhydrogensulfid	13,5 g/l
Ammoniumacetat	2,0 g/l
Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	57 g/l
Ammoniak 25 %ig	9,5 g/l
Essigsäure	9,0 g/l
auffüllen mit Wasser auf 1.000 ml; pH 5,5	
c) Wässern - 2 min - 33 ° C	

35 Beispiel 1

In den folgenden Versuchsaufbauten wurden die nach dem vorstehenden Verfahren hergestellten spektral sensibilisierten Emulsionen mit Stabilisator versetzt und anschließend 10 Minuten bei 40 ° C gerührt.

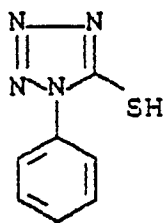
40 Zum Vergleich mit den erfindungsgemäßen Stabilisatoren bzw. Stabilisatorkombinationen wurden folgende Verbindungen verwendet:

45

50

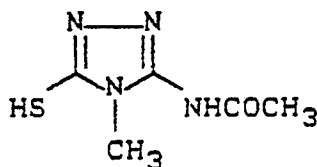
55

5



STA-1

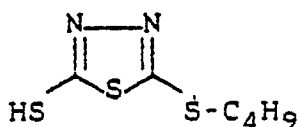
10



STA-2

15

20



STA-3

25

Die folgende Tabelle 1 zeigt neun unterschiedlich stabilisierte blau, grün oder rot sensibilisierte Silberhalogenidemulsionen, wobei drei als Vergleich dienen und sechs die erfindungsgemäßen Stabilisatoren bzw. Stabilisatorkombinationen enthalten.

Tabelle 1

30

Emulsion-Nr.	Sensibilisierung	Stabilisatoren	Konzentration von (mmol Stabilisator / Mol AgNO ₃)
1 (Vergleich)	blau	STA-2	0,4
2 "	grün	STA-1	0,6
3 "	rot	STA-3	0,5
4 (erfindungsgemäß)	blau	I-3	0,4
5 "	grün	I-3	0,6
6 "	grün	I-3/III-7	0,3 / 0,3
7 "	grün	I-3 /II-4/III-7	0,2 / 0,2 / 0,2
8 "	rot	I-11	0,5
9 "	rot	I-3/II-4	0,3 / 0,2

40

Die auf diese Weise sensibilisierten und stabilisierten Silberhalogenidemulsionen werden gemäß nachstehender Vorschrift zu Gießsuspensionen ergänzt und auf einem reflektierenden Schichtträger vergossen (beidseitig polyethylenkaschiertes Paper). Zuvor wird als unterste Schicht eine Substratschicht, bestehend aus 0,2 g/m² Gelatine unter Zusatz von KNO₃ und Chromalaun aufgebracht.

45

Ein Teil der Gießsuspension jedes Versuchs wird zunächst 24 h bei 40° C gerührt und anschließend vergossen.

50

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

Blausensibilisierte Emulsionen 1 und 4:

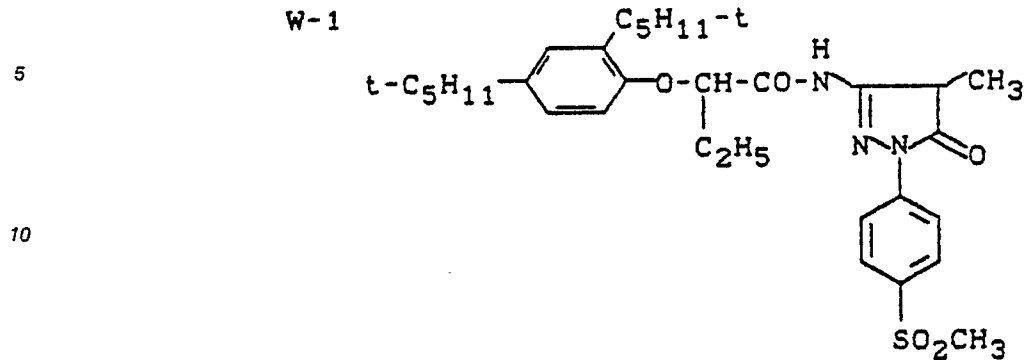
55

Die vorstehend beschriebene monodisperse Silberhalogenidemulsion für einen Schichtauftrag entsprechend 0,63 g AgNO₃ pro m² wird blausensibilisiert und mit

1,38 g Gelatine

0,95 g Gelbkuppler Y-10

0,2 g Weißkuppler W-1



0,29 g Trikresylphosphat (TKP) versetzt.

Grünsensibilisierte Emulsionen 2, 5, 6 und 7

Die vorstehend beschriebene monodisperse Silberhalogenidemulsion für einen Schichtauftrag entsprechend 0,45 g AgNO₃ pro m² wird grünsensibilisiert und mit

1,08 g Gelatine

0,41 g Purpurkuppler M-26

0,16 g α-(3-*t*-Butyl-4-hydroxyphenoxy)-myristinsäureethylester

0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,34 g Dibutylphthalat (DBP)

0,4 g TKP versetzt.

Rotsensibilisierte Emulsionen 3, 8 und 9

Die vorstehend beschriebene monodisperse Silberhalogenidemulsion für einen Schichtauftrag entsprechend 0,3 g AgNO₃ pro m² wird rotsensibilisiert und mit

0,75 g Gelatine

0,36 g Blaugrünkuppler C-13

0,36 g TKP versetzt.

Die Schichten wurden mit einer Härtungsschicht, bestehend aus 0,6 g/m² Gelatine und 0,29 g/m² des Härtungsmittels H-15 gehärtet.

Die unterschiedliche Stabilisierung der Schichten ist der Tabelle 1 zu entnehmen.

Das Material wurde nach der Herstellung der Prüfblätter aufgeschnitten und zum Teil sofort unter einem Graukeil belichtet und im angegebenen Kurzzeitprozeß verarbeitet (Frischmaterial ohne Lagerung); zum Teil wurde das Material einer Verarbeitungsvariante unterzogen, bei der das Entwicklerbad des Schnellprozesses mit 40 mg/l Ammoniumthiosulfat versetzt wurde (Simulation einer Thiosulfatverunreinigung des Entwicklers, welche den Schleier erhöht). Ein weiterer Teil des Materials wurde vor Belichtung und Verarbeitung einer Lagerung bei 60 °C unterworfen oder 3 Monate bei Normalklima gelagert. Anschließend wurde mit einem Sensitometer der Firma Macbeth die Minimaldichte der zur spektralen Sensibilisierung komplementären Farbe gemessen.

Die nachfolgende Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Messungen:

Tabelle 2

Emulsions-Nr.	Stabilisatoren	Filterfarbe des Densitometers	Minimaldichte frisch	Minimaldichte nach 24h Rühren bei 40 °C	Minimaldichte nach Lagerung 3 Tage bei 60 °C	Minimaldichte nach Lagerung 3 Monate bei Normalklima	Minimaldichte nach Thiosulfatentwicklung
1 (Vergleich)	STA-2	blau	0,109	0,137	0,121	0,119	0,122
2 "	STA-1	grün	0,098	0,112	0,116	0,104	0,106
3 "	STA-3	rot	0,110	0,108	0,109	0,112	0,106
4 (erfindungsgemäß)	I-3	blau	0,105	0,122	0,121	0,114	0,110
5 "	I-3	grün	0,092	0,096	0,100	0,090	0,095
6 "	I-3/III-7	grün	0,090	0,098	0,098	0,094	0,099
7 "	I-3/II-4/III-7	grün	0,092	0,095	0,098	0,093	0,098
8 "	I-11	rot	0,100	0,101	0,100	0,103	0,105
9 "	I-3/II-4	rot	0,098	0,104	0,102	0,102	0,103

Die sonstigen sensitometrischen Eigenschaften, insbesondere die bei einer Dichte von 0,6 gemessene Empfindlichkeit der Emulsionen 4 bis 9, waren den Werten der Vergleichsemulsionen 1 bis 3 vergleichbar.

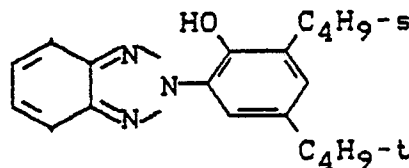
5 Beispiel 2

In diesem Beispiel wurden zwei komplette Schichtaufbauten mit spektral unterschiedlich sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschichten miteinander verglichen, wobei bei dem Vergleichsaufbau die Emulsionen 1, 2 und 3 verwendet wurden und der erfindungsgemäße Schichtaufbau die Emulsionen 4, 6 und 9 enthielt (siehe Beispiel 1). Die im folgenden beschriebenen Schichtaufbauten stellen ein farbfotografisches Material dar, das für einen Schnellverarbeitungsprozeß geeignet ist und auf beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier mit folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge hergestellt wurde.

15 Schichtaufbau 1 (Vergleich)

1. Schicht (Substratschicht):
0,2 g Gelatine
2. Schicht: blauempfindliche Schicht mit Emulsion 1
- 20 3. Schicht (Schutzschicht)
1,1 g Gelatine
0,06 g 2,5-Dioctylhydrochinon
0,06 g Dibutylphthalat (DBP)
4. Schicht: grünempfindliche Schicht mit Emulsion 2
- 25 5. Schicht (UV-Schutzschicht)
1,15 g Gelatine
0,6 g UV-Absorber der Formel

30



35

- 0,045 g 2,5-Dioctylhydrochinon
0,04 g TKP
6. Schicht: rotempfindliche Schicht mit Emulsion 3
7. Schicht (UV-Schutzschicht)
- 40 0,35 g Gelatine
0,15 g UV-Absorber wie in Schicht 5
0,2 g TKP
8. Schicht (Schutzschicht)
0,6 g Gelatine
- 45 0,3 g Härtungsmittel H-15

Versuchsaufbau 2 (erfindungsgemäß)

50 Die Schichten und die Schichtenfolgen entsprechen Versuchsaufbau 1 bis auf die folgenden Änderungen:

- In Schicht 2 wurde Emulsion 4 statt Emulsion 1,
in Schicht 4 wurde Emulsion 6 statt Emulsion 2 und
in Schicht 6 wurde Emulsion 9 statt Emulsion 3
55 verwendet.

Die auf diese Weise hergestellten Materialien wurden wie in Beispiel 1 verarbeitet und gelagert.

Die Ausmessung der Minimaldichten erfolgte in allen drei zu den Sensibilisierungen komplementären

Farben.

In der folgenden Tabelle 3 sind die gemessenen Minimaldichten der Versuchsaufbauten 1 und 2 bei unterschiedlichen Verarbeitungs- und Lagerungsbedingungen aufgeführt:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3

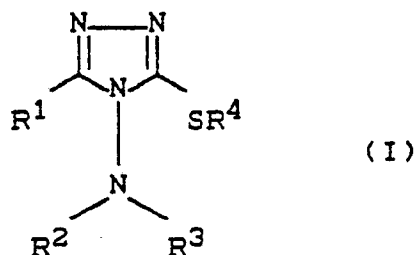
Emulsions-Nr.	Stabilisatoren	Filterfarbe des Densitometers	Minimaldichte frisch	Minimaldichte nach Lagerung 3 Tage bei 60 ° C	Minimaldichte nach Lagerung 3 Monate bei Normalklima	Minimaldichte nach Thiosulfatentwicklung
1 (Vergleich)	STA-2	blau	0,128	0,142	0,144	0,135
2 "	STA-1	grün	0,114	0,130	0,110	0,114
3 "	STA-3	rot	0,108	0,107	0,108	0,106
4 (erfindungsgemäß)	I-3	blau	0,120	0,130	0,135	0,125
6 "	I-3/III-7	grün	0,105	0,120	0,108	0,109
9 "	I-3/II-4	rot	0,099	0,100	0,102	0,104

Aus den Ergebnissen der Messungen aus Beispiel 1 und 2 geht hervor, daß sowohl die einzelne Emulsionsschicht als auch das mehrschichtige fotografische Material durch die erfindungsgemäße Stabilisierung besser stabilisiert werden als durch die herkömmliche. Die Verbesserung betrifft die "Frisch"-Minimaldichte, d. h. sofortige Verarbeitung ohne Lagerung, die Minimaldichte bei Heißluftlagerung (60 °C) und die Langzeitlagerung bei Normalklima. In den einzelnen Emulsionen wurde gezeigt, daß die Stabilität auch bei längerem Rühren der Emulsion verbessert wird (24 h, 40 °C).

Ebenfalls verringert sind die Minimaldichteerhöhungen, die durch Entwicklerverunreinigung mit Ammoniumthiosulfat bewirkt werden.

10 Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung farbiger Bilder, bei dem ein bildmäßig belichtetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das auf einem reflektierenden Schichtträger mindestens eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und einen dieser zugeordneten Gelbkuppler, mindestens eine grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und einen dieser zugeordneten Purpurkuppler, mindestens eine roteempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und einen dieser zugeordneten Blaugrünkuppler und gegebenenfalls weitere nicht lichtempfindliche Schichten enthält, einem Kurzzeitverarbeitungsprozeß unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionsschichten einen Chloridgehalt von ≥ 95 Mol-% aufweisen und einen Stabilisator der Formel I



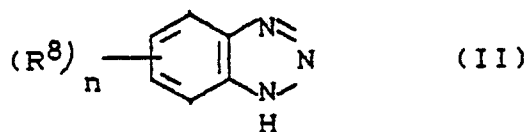
worin bedeuten

R¹ H, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, Heteroaryl, SH, SR⁵

R² H, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, CONR⁶R⁷ oder COOR⁶

R³, R⁴ H, COR⁶ oder COOR⁷

R⁵, R⁶, R⁷ C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl allein oder in Kombination mit einem Stabilisator der Formel (II)

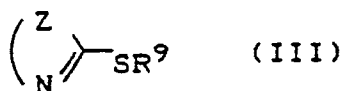


worin bedeuten:

R⁸ H, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkylthio, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Amino, Acylamino oder Ureido

n 1 - 4

oder in Kombination mit einem Stabilisator der Formel (III)



worin

R³ die gleiche Bedeutung wie R³/R⁴ hat, und

Z die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen 5-Ringes benötigten Glieder bedeutet,

oder in Kombination mit einem Gemisch aus II und III, enthalten.

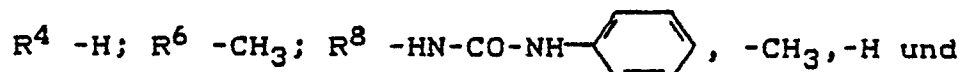
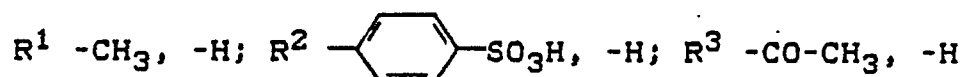
2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial in einer Farbentwicklerlösung mit einem Bromidgehalt von $\leq 0,01$ Mol/l entwickelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Farbentwicklerbad einen Gehalt von ≤ 5 ml/l Benzylalkohol aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Kurzzeitverarbeitungsprozeß einen Entwicklungsbehandlungsschritt und einen oder mehrere Behandlungsschritte zur Entfernung des gebildeten Silbers und des restlichen Silberhalogenids umfaßt und wobei der Entwicklungsbehandlungsschritt bei Temperaturen zwischen 25 und 45°C weniger als 3 Minuten dauert.

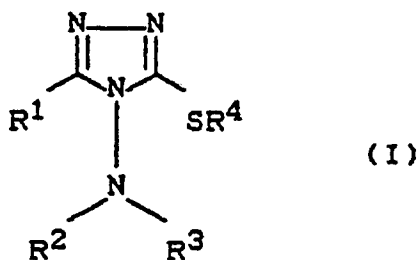
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Entwicklungsbehandlungsschritt bei Temperaturen zwischen 25 und 45°C weniger als 1 Minute dauert.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß



R³ -H bedeuten und die in Formel III durch Z vervollständigten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringe Pyrimidin, Imidazol, Tetrazol, Thiazol und Oxazol sind.

7. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das auf einem reflektierenden Schichtträger mindestens eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und einen dieser zugeordneten Gelbkuppler, mindestens eine grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und einen dieser zugeordneten Purpurkuppler, mindestens eine rottempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und einen dieser zugeordneten Blau-grünkuppler und gegebenenfalls weitere nicht lichtempfindliche Schichten enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionsschichten einen Chloridgehalt von ≥ 95 Mol-% aufweisen, und einen Stabilisator der Formel I



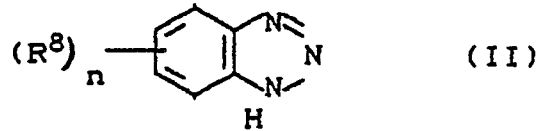
worin bedeuten

R¹ H, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, Heteroaryl, SH, SR⁵

R² H, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, CONR⁶ R⁷ oder COOR⁶

R³, R⁴ H, COR⁶ oder COOR⁷

R⁵, R⁶, R⁷ C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl oder in Kombination mit einem einen Stabilisator der Formel (II)

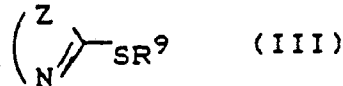


worin bedeuten:

R^8 H, Halogen, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkylthio, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Amino, Acylamino oder Ureido

n 1 - 4

oder in Kombination mit einem Stabilisator der Formel (III)



worin

R^9 die gleiche Bedeutung wie R^3/R^4 hat, und

Z die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen 5-Ringes benötigten Glieder bedeutet,

oder in Kombination mit einem Gemisch aus II und III, enthalten.

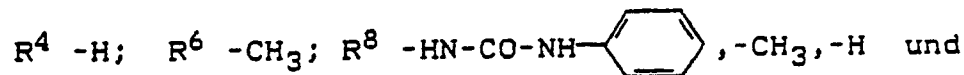
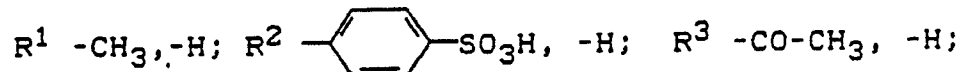
8. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Stabilisierung der Silberhalogenidemulsionsschichten verwendete Menge an Stabilisatoren der Formeln I, II und III 10^{-5} bis 5×10^{-2} Mol/Mol Ag beträgt.

9. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionen 0 bis maximal 5 Mol-% Bromid und/oder Iodid und/oder Rhodanid enthalten.

10. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionen einen Bromidgehalt von 0,02 bis 5 Mol-% aufweisen.

11. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionen einen Iodidgehalt von ≤ 1 Mol-% aufweisen.

12. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß



R^9 -H bedeuten und die in Formel III durch Z vervollständigten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringe Pyrimidin, Imidazol, Tetrazol, Thiazol und Oxazol sind.

13. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionsschichten mit 0,01-0,5 μg pro g $AgNO_3$ Na_2IrCl_6 und/oder Na_3RhCl_6 dotiert sind.