

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 89102868.0

(51) Int. Cl.4: **G03C 7/26** , **G03C 7/30** ,
G03C 1/84

(22) Anmeldetag: 20.02.89

(30) Priorität: 02.03.88 DE 3806629

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 06.09.89 Patentblatt 89/36

(84) Benannte Vertragsstaaten:
 DE FR GB NL

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: **Czernik, Karl**
Kölner Strasse 33
D-5090 Leverkusen 3(DE)
 Erfinder: **Ezzat, Ali, Dipl.-Ing.**
Waldfriedstrasse 3

D-5000 Köln 60(DE)

Erfinder: **Häseler, Helmut**

Fichtestrasse 80

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Mäder, Helmut, Dr.**

Theodor-Storm-Weg 1

D-5068 Odenthal(DE)

Erfinder: **Öhlschläger, Hans, Dr.**

Am Katterbach 34

D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

Erfinder: **Rockser, Dieter**

Neukirchener Strasse 20

D-5653 Leichlingen(DE)

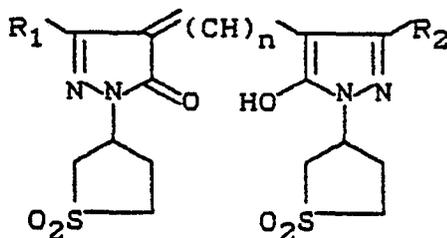
Erfinder: **Voigt, Armin, Dr.**

An der Ruthen 6

D-5000 Köln 80(DE)

(54) **Verfahren zur Erzeugung von Colorbildern.**

(57) Die Schnellverarbeitung mit einer Entwicklung in weniger als 1,5 Minuten, wobei der Entwickler weniger als 30 mg/l Bromid enthält, eines fotografischen Silberhalogenidmaterials mit wenigstens einer gegen blaues Licht empfindlichen Emulsionsschicht, der wenigstens ein Gelbkuppler, mit wenigstens einer gegen rotes Licht empfindlichen Emulsionsschicht, der wenigstens ein Blaugrünkuppler und wenigstens einer gegen grünes Licht empfindlichen Emulsionsschicht, der wenigstens ein Purpurkuppler zugeordnet ist, dessen Silberhalogenidemulsionen zu 95 bis 100 Mol-% aus Silberchlorid, zu 0 bis 5 Mol-% aus Silberbromid und zu 0 bis 1 Mol-% aus Silberiodid bestehen, gelingt dann ohne Farbverfälschungen, wenn das fotografische Material Schärfefarbstoffe der Formel



enthält, worin

R₁ und R₂ eine Carboxylgruppe oder eine Carbonamidgruppe bedeuten.

EP 0 330 948 A2

Verfahren zur Erzeugung von Colorbildern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Colorbildern aus lichtempfindlichen Silberhalogenidmaterialien, die chloridreiche Emulsionen und spezielle Filterfarbstoffe enthalten, durch bildmäßiges Belichten, Entwickeln, Bleichen, Fixieren, Wässern und Stabilisieren bzw. wässerungsfreies Stabilisieren sowie Trocknen.

5 Der Zusatz von Farbstoffen zu fotografischen Schichten zur Absorption unerwünschter Strahlung ist bekannt. Wenn diese Farbstoffe direkt einer lichtempfindlichen Schicht zugesetzt werden, werden sie auch als Schärfefarbstoffe bezeichnet, weil sie die zwischen den Emulsionsschichten gestreute Strahlung absorbieren und dadurch die Schärfe verbessern. Gleichzeitig können solche Farbstoffe zur Steuerung der Empfindlichkeit benutzt werden, weil sie einen Teil des eingestrahnten Lichtes absorbieren.

10 Die Auswahl der Farbstoffe hängt von vielen Faktoren ab. Ein brauchbarer Farbstoff muß verschiedene Anforderungen erfüllen:

1. Der Farbstoff muß Licht des gewünschten Spektralbereiches in möglichst hohem Maße absorbieren. Dabei ist es, vor allem bei Colormaterialien, nötig, daß der Farbstoff in benachbarten Spektralbereichen möglichst wenig absorbiert.

15 2. Der Farbstoff soll möglichst wasserlöslich sein, damit er leicht in das Material eingebracht werden kann.

3. Der Farbstoff darf nach der Verarbeitung des Materials keinerlei Anfärbung hinterlassen, er darf auch die Verarbeitungsbäder, z.B. den Entwickler, nicht anfärben oder durch Schlamm bildung verunreinigen.

20 4. Der Farbstoff muß fotografisch inert sein. Selbstverständlich darf der Farbstoff keine Schleierbildung verursachen oder die Sensitometrie des Materials beeinflussen. Insbesondere darf er weder die Emulsion selbst desensibilisieren, noch durch Verdrängung von Sensibilisatoren eine Desensibilisierung hervorrufen.

25 Als Schärfefarbstoffe sind vor allem Farbstoffe aus der Reihe der Oxonole von Interesse, wobei insbesondere Oxonolfarbstoffe der Pyrazolonreihe verwendet werden.

Geeignete Schärfefarbstoffe sind z.B. aus DE-A-2 453 217, 2 259 746 und EP-A-246 553 bekannt.

30 Es sind weiterhin farbfotografische Silberhalogenidmaterialien bekannt, die ausschließlich chloridreiche Emulsionen enthalten und in sogenannten Kurzprozessen verarbeitet werden, bei denen die Entwicklungszeit kürzer als 90 Sekunden ist. Die dazu benötigten Entwicklungsbäder enthalten in der Regel höchstens geringe Mengen an Bromid; vorzugsweise sind sie bromidfrei oder enthalten nur soviel Bromid, wie aus dem fotografischen Material, dessen Emulsionen nur geringe Bromidanteile enthalten, herausgelöst wird.

35 Durch diese Maßnahme wird eine große Entwickleraktivität erzeugt. Um eine große Farbausbeute zu erzielen, wird vorteilhafterweise der Sulfitgehalt des Entwicklers so gering wie möglich gehalten, bzw. es wird versucht Sulfit gänzlich zu vermeiden. Die Auswahl eines geeigneten Oxidationsschutzmittels muß sorgfältig unter dem Gesichtspunkt einer hohen Farbausbeute und einer guten Entwicklerstabilität bei höheren Temperaturen erfolgen. Üblicherweise wird ein N,N-Dialkylhydroxylamin genommen. In der beschriebenen Weise ist z.B. der Colorentwickler aufgebaut, der zu dem unter der Bezeichnung RA 4 bekannten Schnellverarbeitungsprozeß gehört. Dieser Entwickler enthält keinen Benzylalkohol.

40 Es müssen aber auch Schnellverarbeitungsprozesse berücksichtigt werden, die im Colorentwickler Benzylalkohol enthalten. Die Regenerierquote des Entwicklers kann so gewählt werden, daß der Entwicklerüberlauf 0 bis 200 ml/m² beträgt.

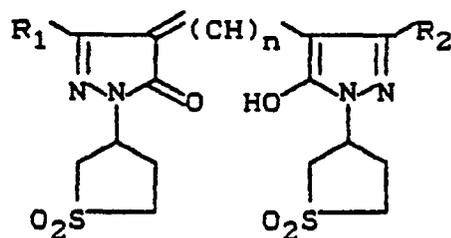
Der Benzylalkoholgehalt des Entwicklers beträgt vorzugsweise weniger als 8 g/l, insbesondere 0 bis 0,5 g/l.

45 Es hat sich nun gezeigt, daß bei der Verarbeitung solcher chloridreichen Materialien nur mit wenigen der bekannten Schärfefarbstoffe einwandfreie Resultate erzielt werden.

50 Unter dem Gesichtspunkt der Schnellverarbeitung und der genannten Entwicklerzusammensetzung werden an Schärfefarbstoffe in einem Colorpapier erhöhte Anforderungen gestellt, z.B. bezüglich rascher Entfärbbarkeit und guter Löslichkeit, damit die Colorpapierweißen keine Restanfärbung zeigen, und bezüglich der Wechselwirkungen in der Schicht und am Silberhalogenidkorn, damit keine unerwünschten Nebendichten und als Folge davon Farbverfälschungen auftreten.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Erzeugung von Colorbildern, insbesondere auf reflektierender Unterlage, durch Belichtung und Verarbeitung eines fotografischen Silberhalogenidmaterials mit wenigstens einer gegen blaues Licht empfindlichen Emulsionsschicht, der wenigstens ein Gelbkuppler, mit wenigstens einer gegen rotes Licht empfindlichen Emulsionsschicht, der wenigstens ein Blaugrünkupp-

ler und wenigstens einer gegen grünes Licht empfindlichen Emulsionsschicht, der wenigstens ein Purpurkupppler zugeordnet ist, dessen Silberhalogenidemulsionen zu 95 bis 100 Mol-% aus Silberchlorid, zu 0 bis 5 Mol-% aus Silberbromid und zu 0 bis 1 Mol-% aus Silberiodid bestehen, wobei die Entwicklung in weniger als 1,5 Minuten durchgeführt wird und der Entwickler weniger als 30 mg/l Bromid enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das fotografische Material Schärfefarbstoffe der Formel



10

15

enthält, worin

R₁ und R₂ eine Carboxylgruppe, die auch in Form eines Salzes vorliegen kann, oder eine Gruppe CONR₃R₄,

R₃ und R₄ Wasserstoff, Alkyl oder Aryl oder zusammen die restlichen Glieder eines heterocyclischen Ringes und

n 3 oder 5 bedeuten.

Alkyl R₃ und R₄ ist insbesondere gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl, wobei als Substituenten z.B. Hydroxy, Cyano oder Phenyl in Frage kommen. Aryl R₃ und R₄ ist insbesondere gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Chlor oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl.

Ringe die R₃ und R₄ gemeinsam bilden können sind z.B. Pyrrolidin, Piperidin, Cyclohexamethylenimin, Indolin, Tetrahydrochinolin, Morpholin, Thiomorpholin, Piperazin, N-Methylpiperazin.

Die erfindungsgemäßen Schärfefarbstoffe werden dem farbfotografischen Silberhalogenidmaterial vorzugsweise in einer Menge von 0,0005 bis 0,05 mMol/m² zugegeben.

Nachstehend sind geeignete Schärfefarbstoffe aufgeführt:

30

35

40

45

50

55

	Farbstoff Nr.	R ₁ und R ₂	n
	1	-COOK	5
5	2	"	3
	3	-CO-N 	5
10	4	"	3
	5	-CO-NH ₂	5
15	6	"	3
	7	-CO-NH-C ₂ H ₅	5
20	8	"	3
	9	-CO-NH 	5
25	10	-CO-NH-C ₃ H ₇	5
	11	"	3
30	12	-CO-NH(CH ₂) ₂ OH	5
	13	"	3
35	Farbstoff Nr.	R ₁ und R ₂	n
	14	-CO-NH-CH ₂ -CH-CH ₃ OH	5
40	15	"	3
	16	-CO-NH-(CH ₂) ₃ OH	5
45	17	"	3
	18	-CO-NH-(CH ₂) ₂ OCH ₃	5
50	19	-CO-N 	3

Bei dem Silberhalogenid kann es sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär
 55 kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch
 plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevor-
 zugt wenigstens 5:1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines
 Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Die Schichten können aber

auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke größer als 5:1 ist, z.B. 12:1 bis 30:1.

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

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

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

Die Fällung des Silberhalogenids erfolgt bevorzugt in Gegenwart des Bindemittels, z.B. der Gelatine und kann im sauren, neutralen oder alkalischen pH-Bereich durchgeführt werden, wobei vorzugsweise Silberhalogenid-komplexbildner zusätzlich verwendet werden. Zu letzteren gehören z.B. Ammoniak, Thioether, Imidazol, Ammoniumthiocyanat oder überschüssiges Halogenid. Die Zusammenführung der wasserlöslichen Silbersalze und der Halogenide erfolgt wahlweise nacheinander nach dem single-jet- oder gleichzeitig nach dem double-jet-Verfahren oder nach beliebiger Kombination beider Verfahren. Bevorzugt wird die Dosierung mit steigenden Zuflußraten, wobei die "kritische" Zufuhrgeschwindigkeit, bei der gerade noch keine Neukeime entstehen, nicht überschritten werden sollte. Der pAg-Bereich kann während der Fällung in weiten Grenzen variieren, vorzugsweise wird das sogenannte pAg-gesteuerte Verfahren benutzt, bei dem ein bestimmter pAg-Wert konstant gehalten oder ein definiertes pAg-Profil während der Fällung durchfahren wird. Neben der bevorzugten Fällung bei Halogenidüberschuß ist aber auch die sogenannte inverse Fällung bei Silberionenüberschuß möglich. Außer durch Fällung können die Silberhalogenidkristalle auch durch physikalische Reifung (Ostwaldreifung), in Gegenwart von überschüssigem Halogenid und/oder Silberhalogenidkomplexierungsmittel wachsen. Das Wachstum der Emulsionskörnchen 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 Silberhalogenidkörnchen können auch Salze oder Komplexe von Metallen, wie Cd, Zn, Pb, Tl, Bi, Ir, Rh, Fe vorhanden sein.

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

Als Bindemittel wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere synthetische, halbsynthetische oder auch natürlich vorkommende Polymere ersetzt werden. Synthetische Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyacrylamide, Polyacrylsäure und deren Derivate, insbesondere deren Mischpolymerisate. Natürlich vorkommende Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise andere Proteine wie Albumin oder Casein, Cellulose, Zucker, Stärke oder Alginate. Halbsynthetische Gelatineersatzstoffe sind in der Regel modifizierte Naturprodukte. Cellulosederivate wie Hydroxyalkylcellulose, Carboxymethylcellulose und Phthalylcellulose sowie Gelatinederivate, die durch Umsetzung mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln oder durch Aufpfropfung von polymerisierbaren Monomeren erhalten worden sind, sind Beispiele hierfür.

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

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

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

Die fotografischen Emulsionen können Verbindungen zur Verhinderung der Schleierbildung oder zur

Stabilisierung der fotografischen Funktion während der Produktion, der Lagerung oder der fotografischen Verarbeitung enthalten.

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

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

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

Die Silberhalogenidemulsionen werden üblicherweise chemisch gereift, beispielsweise durch Einwirkung von Goldverbindungen oder Verbindungen des zweiwertigen Schwefels.

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

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

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

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder 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 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 Farbentwickleroxidationsprodukten im wesentlichen farblose Produkte ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die an der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbentwickleroxidationsprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei entweder direkt oder nachdem aus dem primär abgespaltenen Rest eine oder mehrere weitere Gruppen abgespalten worden sind (z.B. DE-A-27 03-145, DE-A-28 55 697, DE-A-31 05 026, DE-A-33 19 428), eine bestimmte erwünschte fotografische Wirksamkeit entfaltet, z.B. als Entwicklungsinhibitor oder -accelerator. Beispiele für solche 2-Äquivalentkuppler sind die bekannten DIR-Kuppler wie auch DAR- bzw. FAR-Kuppler.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Geeigneten Ölbildner für andere Kuppler und andere Verbindungen sind z.B. Phthalsäurealkylester, Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoessäureester, Alkylamide, Fettsäureester und Trimesinsäureester.

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

Bei geeignet geringer Eigenempfindlichkeit der grün- bzw. rot empfindlichen Schichten kann man unter Verzicht auf die Gelbfilterschicht andere Schichtanordnungen wählen, bei denen auf dem Träger z.B. die blau empfindlichen, dann die rot empfindlichen und schließlich die grün empfindlichen Schichten folgen.

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

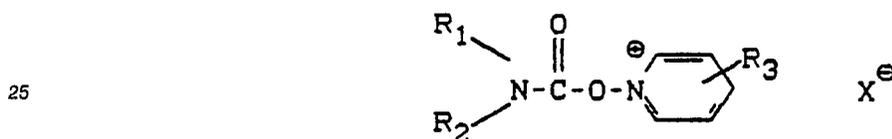
Liegen mehrere Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung vor, so können sich diese hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, insbesondere was Art und Menge der Silberhalogenidkörnchen betrifft unterscheiden. Im allgemeinen wird die Teilschicht mit höherer Empfindlichkeit von Träger entfernter angeordnet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

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandhalter, 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 ultraviolett absorbierende Kuppler (wie Blaugrünkuppler des α -Naphtholtyps) und ultraviolett absorbierende Polymere verwendet werden. Diese Ultraviolett absorbentien können durch Beizen

- $R_4, R_6, R_7, R_9, R_{14}, R_{15}, R_{17}, R_{18}$, und R_{19} Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,
 R_5 Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder NR₆R₇,
 R_8 -COR₁₀
 R_{10} NR₁₁R₁₂
 5 R_{11} C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,
 R_{12} Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,
 R_{13} Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,
 R_{16} Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, COR₁₈ oder CONHR₁₉,
 m eine Zahl 1 bis 3
 10 n eine Zahl 0 bis 3
 p eine Zahl 2 bis 3 und
 Y O oder NR₁₇ bedeuten oder
 R_{13} und R_{14} gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen
 Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome darstellen,
 15 wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-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;
 20 (b)



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

Beispiel

- 35 Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, welches für einen Schnellverarbeitungsprozeß geeignet
 ist, wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger auf beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier
 die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben
 beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃
 40 angegeben.

Schichtaufbau 1:

- 45 1. Schicht (Substratschicht):
 0,2 g Gelatine
 2. Schicht (blauempfindliche Schicht):
 blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmes-
 ser 0,8 μm) aus 0,63 g AgNO₃ mit
 50 1,38 g Gelatine
 0,95 g Gelbkuppler
 0,2 g Weißkuppler
 0,29 g Trikresylphosphat (TKP)
 3. Schicht (Schutzschicht)
 55 1,1 g Gelatine
 0,06 g 2,5-Dioctylhydrochinon
 0,06 g Dibutylphthalat (DBP)

4. Schicht (grünempfindliche Schicht)

grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,6 μm) aus 0,45 g AgNO_3 mit

1,08 g Gelatine

5 0,41 g Purpurkuppler

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

0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,34 g DBP

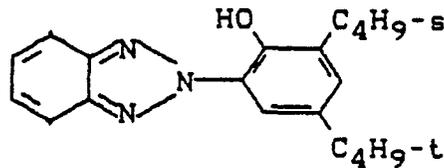
0,04 g TKP

10 5. Schicht (UV-Schutzschicht)

1,15 g Gelatine

0,6 g UV-Absorber der Formel

15



20

0,045g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,04 g TKP

6. Schicht (rottempfindliche Schicht)

25 rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 μm) aus 0,3 g AgNO_3 mit

0,75 g Gelatine

0,36 g Blaugrünkuppler

0,36 g TKP

30 7. Schicht (UV-Schutzschicht)

0,35 g Gelatine

0,15 g UV-Absorber wie in 5. Schicht

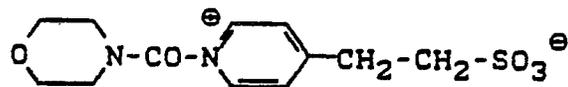
0,2 g TKP

8. Schicht (Schutzschicht)

35 0,9 g Gelatine

0,3 g Härtungsmittel der Formel

40



Als Farbkuppler wurden folgende Verbindungen verwendet:

45

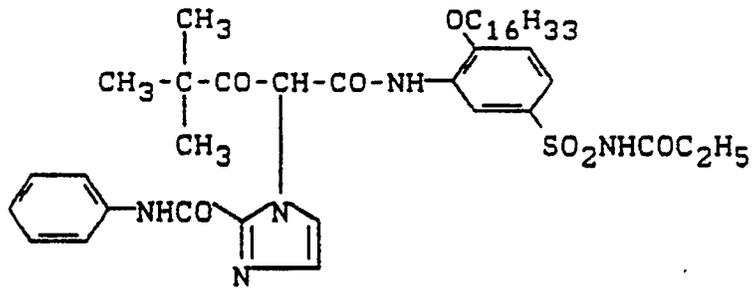
50

55

Gelbkuppler:

5

10

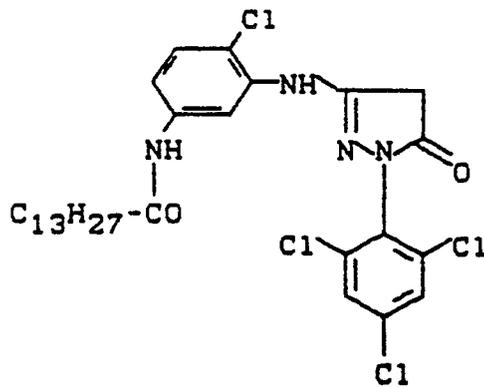


Purpurkuppler:

15

20

25

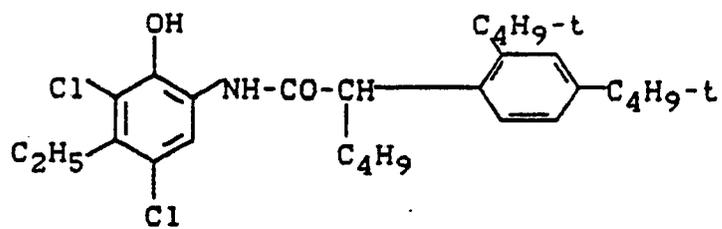


30

Blaugrünkuppler:

35

40

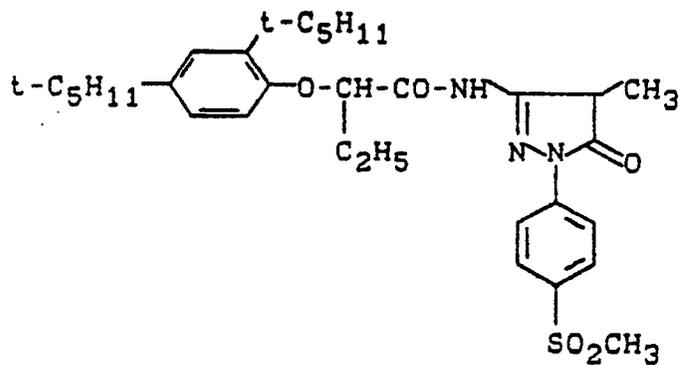


45

Weißkuppler:

50

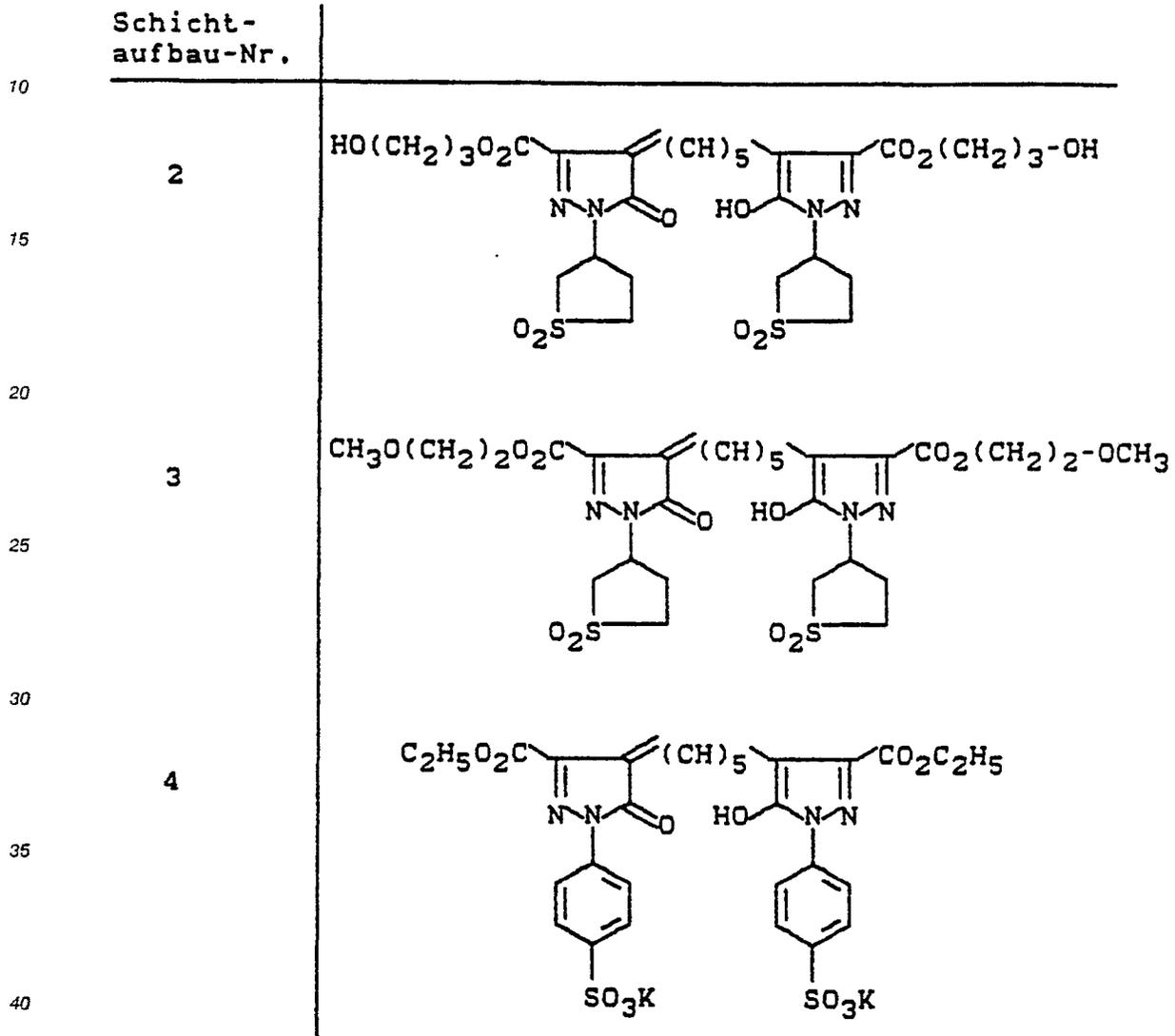
55



Dem Schichtaufbau 1 wurden folgende erfindungsgemäße Schärfefarbstoffe zugesetzt:

Der 4., grünempfindlichen Schicht 4 mg/m² des Farbstoffs 2 und der 6., rotempfindlichen Schicht 15 mg/m² des Farbstoffs 12.

Zum Vergleich wurden 3 weitere Schichtaufbauten erstellt, indem der 6., rotempfindlichen Schicht je 15 mg/m² folgender Schärfefarbstoffe zugesetzt wurden:



Alle 4 Schichtaufbauten wurden hinter einem Graukeil mit Licht im grünen Spektralbereich belichtet und der nachfolgenden Schnellverarbeitung unterworfen. Anschließend wurden in den Purpurfarbausügen die Purpurdichten gemessen und die dazugehörigen Gelbnebdichten ermittelt:

Schichtaufbau-Nr.	Purpurhauptdichte	Gelbnebdichte
1	1,00	0,49
2	1,00	1,26
3	1,00	1,20
4	1,00	1,29

Nur bei dem erfindungsgemäßen Schichtaufbau 1 tritt nur eine geringe Gelbnebdichte auf, während bei den Vergleichsaufbauten 2, 3 und 4 erhebliche Gelbnebdichten auftreten, die starke Farbverfälschungen ergeben.

Die Verarbeitung wurde in folgender Weise durchgeführt:

Entwickler:	45	Sekunden,	35 ° C
Bleichfixierbad:	45	Sekunden,	305 ° C
Wässern:	90	Sekunden,	30 ° C
Trocknen.			

5

Zusammensetzung der Bäder		
70	Entwickler:	
	Triethanolamin	11,0 ml
	N,N-Diethylhydroxylamin	5,1 g
	4-Amino-N-ethyl-N-(β-methansulfonamidoethyl)-m-toluidensesquisulfat-monohydrat	5,0 g
15	Kaliumchlorid	2,3 g
	Ethylendiamintetraessigsäure	3,0 g
	3,4-Dihydroxy-1,2,5-benzoltrisulfonsäure, Trinatriumsalz	0,6 g
	Kaliumcarbonat	25,0 g
	zusätzlich übliche oberflächenaktive Mittel und optische Aufheller	
20	Auffüllen mit Wasser auf 1 Liter pH = 10,04	
	Bleichfixierbad:	
25	Natriumdisulfit	15 g
	Ammoniumthiosulfat	100 g
	Ammonium-Eisen-Ethylendiamintetraessigsäure	50 g
	Ethylendiamintetraessigsäure	5 g
	Auffüllen auf 1 Liter pH = 6,0	

30

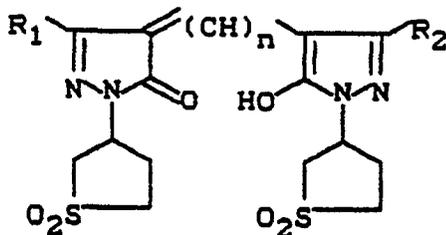
Ansprüche

35

1. Verfahren zur Erzeugung von Colorbildern durch Belichtung und Verarbeitung eines fotografischen Silberhalogenidmaterials mit wenigstens einer gegen blaues Licht empfindlichen Emulsionsschicht, der wenigstens ein Gelbkuppler, mit wenigstens einer gegen rotes Licht empfindlichen Emulsionsschicht, der wenigstens ein Blaugrünkuppler und wenigstens einer gegen grünes Licht empfindlichen Emulsionsschicht, der wenigstens ein Purpurkuppler zugeordnet ist, dessen Silberhalogenidemulsionen zu 95 bis 100 Mol-% aus Silberchlorid, zu 0 bis 5 Mol-% aus Silberbromid und zu 0 bis 1 Mol-% aus Silberiodid bestehen, wobei die Entwicklung in weniger als 1,5 Minuten durchgeführt wird und der Entwickler weniger als 30 mg/l Bromid enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das fotografische Material SchärfeFarbstoffe der Formel

40

45



50

enthält, worin

55 R_1 und R_2 eine Carboxylgruppe, die auch in Form eines Salzes vorliegen kann, oder eine Gruppe $CONR_3R_4$,

R_3 und R_4 Wasserstoff, Alkyl oder Aryl oder zusammen die restlichen Glieder eines heterocyclischen Ringes und

n 3 oder 5 bedeuten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Colorbilder eine reflektierende Unterlage aufweisen.

5 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Regenerierquote des Entwicklers so gewählt wird, daß der Entwicklerüberlauf 0 bis 200 ml/m² beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Benzylalkoholgehalt des Entwicklers weniger als 8 g/l beträgt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55