

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **89109460.9**

⑤① Int. Cl. 4: **G03C 1/02 , G03C 7/26 ,**  
**G03C 7/32**

⑳ Anmeldetag: **25.05.89**

③① Priorität: **08.06.88 DE 3819469**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**13.12.89 Patentblatt 89/50**

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB IT**

⑦① Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

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

⑦② Erfinder: **Becker, Manfred, Dr.**  
**Max-Beckmann-Strasse 94**  
**D-5090 Leverkusen 1(DE)**  
Erfinder: **Matejec, Reinhard, Dr.**  
**Hegelstrasse 25**  
**D-5090 Leverkusen 1(DE)**  
Erfinder: **Odenwälder, Heinrich, Dr.**  
**Am Arenzberg 37**  
**D-5090 Leverkusen 3(DE)**

⑤④ **Fotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

⑤⑦ Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit 1. wenigstens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, die im wesentlichen Silberhalogenidkörner enthält, die

a) von der Kornoberfläche zum Kornzentrum hin wenigstens 3 Zonen unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung enthalten, wobei der lokale Iodidgehalt an wenigstens einer Stelle, die nicht an der Oberfläche und nicht im Zentrum liegt, ein Maximum annimmt, wobei

b) die Differenz zwischen dem Iodidgehalt der Zone mit dem höchsten Iodidgehalt und dem Iodidgehalt der weiter vom Kornzentrum entfernten Zone mit dem niedrigsten Iodidgehalt mindestens 6 Mol-% beträgt,

c) der Anteil (in Mol-% Silberhalogenid) der Zonen, in denen der Iodidgehalt ein Maximum annimmt, 2 bis 70 beträgt,

und 2. wenigstens einer dieser Emulsionsschicht zugeordneten DIR-Verbindung, deren Inhibitor eine Diffusibilität von mindestens 0,4 aufweist, zeichnet sich durch verbesserte Schärfe und einen verbesserten Interimageeffekt aus.

**EP 0 345 553 A2**

## Fotografisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit wenigstens einer Silberhalogenidemulsionsschicht mit Körnern, die einen geschichteten Kornaufbau aufweisen und mit DIR-Verbindungen, die Inhibitoren großer Diffusibilität abspalten können.

Silberhalogenidkristalle mit einem geschichteten Kornaufbau, die also eine Hülle und wenigstens eine innere Zone aufweisen, sind bekannt. In der GB-PS 1 027 146 werden z. B. Kristalle beschrieben, die einen Kern aus Silberbromid, darüber eine Zone aus Silberbromidiodid und darüber eine Hülle aus Silberbromid aufweisen. Aus der DE-OS 3 205 896 und der GB-A 2 095 853 sind Silberhalogenidemulsionen bekannt, deren Silberhalogenidkörner einen Kern aus Silberiodid und darüber eine Hülle aus einem anderen Silberhalogenid aufweisen. Silberhalogenidkörner, die im Innern eine relativ iodidreiche Zone und darüber eine relativ iodidarme äußere Zone aufweisen, sind auch aus der europäischen Patentschrift 6 543 und der canadischen Patentschrift 1 155 325 bekannt. Silberhalogenidkörner mit wenigstens drei Schichten, wobei die Schicht mit dem größten Iodidgehalt weder an der Oberfläche noch im Kern des Kornes liegt, sind aus DE-OS 34 04 854 bekannt. Gemäß Beispiel 4 der europäischen Patentschrift wird eine Silberchloridbromidemulsion teilweise mit Iodid konvertiert. Zu der erhaltenen Emulsion wird in Gegenwart von Silberhalogenidlösungsmitteln eine feinkörnige Silberbromidemulsion zugegeben, wobei davon ausgegangen werden kann, daß die Silberhalogenidkörner der feinkörnigen Silberbromidemulsion sich auf die konvertierten Silberhalogenide niederschlagen. Aus der europäischen Patentschrift 6 543 ist weiterhin bekannt, daß die darin beschriebenen Emulsionen in ausgeprägter Weise auf die Anwesenheit von DIR-Verbindungen bei der fotografischen Entwicklung reagieren.

Es ist bekannt, die sensitometrischen Eigenschaften eines Aufzeichnungsmaterials durch derartige Verbindungen zu steuern, aus denen bei der Entwicklung diffundierende Substanzen in Freiheit gesetzt werden, die die Entwicklung des Silberhalogenids zu inhibieren vermögen. Hierzu zählen die aus der GB 953 454 bekannten DIR-Kuppler, die in der Kupplungsstelle einen Substituenten tragen, der bei der Kupplung unter Freisetzung einer diffundierenden Verbindung abgespalten wird, die die Entwicklung des Silberhalogenids hemmt. Durch die Verwendung von DIR-Kupplern läßt sich die Farbkörnigkeit verbessern und der Interimage-Effekt gezielt einsetzen.

Gleichartige Effekte lassen sich auch mit derartigen Verbindungen erreichen, die keinen dauerhaften Farbstoff erzeugen; verwiesen wird auf die US 3 632 345 und die DE-OS 2 359 295. Im folgenden werden alle Verbindungen, die bei der Reaktion mit Farbentwickler-Oxidationsprodukten diffundierende, organische, die Entwicklung des Silberhalogenids inhibierende Substanzen in Freiheit setzen, als DIR-Verbindungen bezeichnet.

DIR-Verbindungen werden weiterhin beschrieben in US-PS 3 227 554, der DE-OS 2 853 362, der US-PS 4 315 040 und der europäischen Offenlegungsschrift 70 183. Bekanntlich lassen sich durch DIR-Verbindungen die Farbqualität durch Interimage-Effekte und die Bildschärfe durch Kanteneffekte verbessern, siehe z. B. C. R. Barr, J. R. Thirtle und P. W. Vittum, Phot. Sci. Engn., 13 (1969) 74.

Für die Verbesserung von Interimage-Effekten und Schärfe durch Kanteneffekte sind auch solche DIR-Verbindungen bekannt, welche bei der Color-Entwicklung zunächst die Entwicklung nicht hemmende Zwischenverbindungen abspalten. Diese Zwischenverbindungen werden aber in einer Folgereaktion unter Freisetzung von Entwicklungshemmstoffen zersetzt, vergl. z. B. US-Patent 4 248 962 und GB-Patent 2 072 363.

Auch wurden DIR-Verbindungen bekannt, von denen bei der Color-Entwicklung Inhibitoren abgespalten werden, welche nach einer gewissen Zeit durch eine Folgereaktion im Color-Entwickler deaktiviert werden: Eine Anreicherung von Inhibitoren im Entwicklerbad wird dadurch vermieden.

Außer von der Art der DIR-Verbindungen ist die Stärke von Interimage- und Kanteneffekten auch abhängig von der Silberhalogenidemulsion. So ist bekannt, daß bei Color-Negativmaterialien Grobkorn-Emulsionen beide Effekte stärker zeigen als Feinkorn-Emulsionen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, fotografische Aufzeichnungsmaterialien mit verbesserter Farb- und Detailwiedergabe bereitzustellen. Diese Aufgabe wird durch das nachstehend bezeichnete Aufzeichnungsmaterial gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit 1. wenigstens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, die im wesentlichen Silberhalogenidkörner enthält, die

a) von der Kornoberfläche zum Kornzentrum hin wenigstens 3 Zonen unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung enthalten, wobei der lokale Iodidgehalt an wenigstens einer Stelle, die nicht an der Oberfläche und nicht im Zentrum liegt, ein Maximum annimmt, wobei

b) die Differenz zwischen dem Iodidgehalt der Zone mit dem höchsten Iodidgehalt und dem Iodidgehalt der weiter vom Kornzentrum entfernten Zone mit dem niedrigsten Iodidgehalt mindestens 6 Mol-%, vorzugsweise mindestens 8 Mol-% beträgt,

c) der Anteil (in Mol-% Silberhalogenid) der Zonen, in denen der Iodidgehalt ein Maximum annimmt, 2 bis 70 beträgt.

und 2. wenigstens einer dieser Emulsionsschicht zugeordneten DIR-Verbindung, deren Inhibitor eine Diffusibilität von mindestens 0,4 aufweist.

Vorzugsweise werden  $10^{-4}$  bis  $2 \cdot 10^{-1}$ , insbesondere  $10^{-3}$  bis  $5 \cdot 10^{-2}$  Mol erfindungsgemäße DIR-Kuppler pro Mol Silberhalogenid des Gesamtmaterials eingesetzt.

Bei den Silberhalogenidkristallen können im Falle der Übergangsformen auch abgerundete Kristallecken und -kanten auftreten.

Alle Zonen der Kristalle können außer Bromid und Iodid auch Chlorid enthalten. Vorzugsweise enthält mindestens eine Zone, in der der Iodidgehalt kein Maximum annimmt, Chlorid, wobei der Chloridgehalt innerhalb solcher Zonen vorzugsweise mindestens 1,5 Mol-%, insbesondere mindestens 30 Mol-% beträgt.

Unter einer Zone, in der der Iodidgehalt ein Maximum annimmt, wird eine solche verstanden, deren Iodidgehalt höher ist als der der beiden unmittelbar benachbarten Zonen.

Die Grenzen zwischen den Zonen unterschiedlicher Zusammensetzung können scharf oder unscharf ausgebildet sein.

Im Falle einer unscharfen Grenze wird die Grenze zwischen benachbarten Zonen dadurch definiert, daß an der Grenze der Iodidgehalt gleich dem Mittelwert aus den Iodidgehalten der homogenen Bereiche der benachbarten Zonen ist.

Die einzelnen Zonen haben folgenden Anteil am Gesamtkorn:

a) Zone oder Zonen mit höchstem Iodidgehalt: 2 - 70, vorzugsweise 10 bis 60, ganz besonders bevorzugt 15 bis 50 Mol-%.

b) Über der Zone oder den Zonen mit dem höchsten Iodidgehalt angeordnete Zone oder Zonen: 10 bis 60, vorzugsweise 10 bis 40 Mol-%.

c) Unter der Zone oder den Zonen mit dem höchsten Iodidgehalt angeordnete Zone oder Zonen: 6 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Mol-%.

Liegen zwei oder mehr Zonen mit höchstem Iodidgehalt vor, so machen die dazwischen liegende Schicht oder Schichten 10 - 40 Mol-% aus.

Die Silberhalogenide der Formel  $\text{AgCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$  haben eine Bruttozusammensetzung

$x = 0$  bis 0,30

$y = 0,60$  bis 0,994

$z = 0,006$  bis 0,18

Nachfolgend sind einige typische erfindungsgemäße Emulsionen aufgeführt; die Prozentangaben sind Mol-%.

5

10

15

20

25

| Zone | Zusammensetzung                        | Anteile der Zone<br>am Korn (Mol-%) |
|------|----------------------------------------|-------------------------------------|
| 4    | Ag(Br,I), unter 2 % I <sup>-</sup>     | 15                                  |
| 3    | Ag(Cl,Br), über 30 % Cl <sup>-</sup>   | 15                                  |
| 2    | Ag(Br,I), über 12 % I <sup>-</sup>     | 40                                  |
| 1    | AgBr (Kern)                            | 30                                  |
| 3    | AgBr                                   | 25                                  |
| 2    | Ag(Br,I), über 7 % I <sup>-</sup>      | 60                                  |
| 1    | AgBr (Kern)                            | 15                                  |
| 5    | Ag(Br,I), unter 4 % I <sup>-</sup>     | 20                                  |
| 4    | Ag(Br,I), über 12 % I <sup>-</sup>     | 50                                  |
| 3    | AgBr                                   | 10                                  |
| 2    | Ag(Cl,Br), über 30 % Cl <sup>-</sup>   | 10                                  |
| 1    | Ag(Cl,Br), 13 % Cl <sup>-</sup> (Kern) | 10                                  |
| 7    | AgBr                                   | 30                                  |
| 6    | Ag(Br,I), über 18 % I <sup>-</sup>     | 18                                  |
| 5    | AgBr                                   | 8                                   |
| 4    | Ag(Cl,Br), 50 % Cl <sup>-</sup>        | 10                                  |
| 3    | AgBr                                   | 8                                   |
| 2    | Ag (Br,I), über 18 % I <sup>-</sup>    | 18                                  |
| 1    | AgBr (Kern)                            | 8                                   |

30

Bei dem Silberhalogenid kann es sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z. B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Es können aber auch plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevorzugt 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 auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke größer als 5 : 1 ist, z. B. 12 : 1 bis 30 : 1.

35

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.

Besonders bevorzugt werden monodisperse Emulsionen, bei denen 70 % der den Emulsionskörnern hinsichtlich des Volumens gleichen Kugeln Durchmesser aufweisen, die zwischen dem 0,8-fachen und 1,3-fachen des häufigsten Kugeldurchmessers liegen.

40

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 the Coating Photographic Emulsion, The Focal Press, London (1966) aus löslichen Silbersalzen und löslichen Halogeniden hergestellt werden.

45

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 des 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 Emulsionskörner kann sogar überwie-

55

gend 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 Cd, Zn, Pb, Tl, Bi, Ir, Rh, Fe vorhanden sein.

- 5      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.

Bei den Silberhalogeniden kann es sich z.B. um Silberbromidiodid mit Iodidgehalten von 0,1 bis 40 Mol-% und um Silberbromidiodidchlorid mit überwiegendem Anteil an Bromid handeln.

- 10      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
- 15      Alginat. 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
- 20      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
- 25      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
- 30      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.

- 35      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. Mercapto-
- 40      benzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercapto pyrimidine, 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.

- 45      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
- 50      von Goldverbindungen, anderen Edelmetallverbindungen, Reduktionsmitteln und/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
- 55      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, Merocyaninfar-

stoffe und komplexe Merocyaninfarbstoffe.

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

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, wobei erfindungsgemäß Purpurkuppler der Formel (I) oder (II) ausschließlich oder im Gemisch mit anderen nachfolgend beschriebenen Purpurkupplern verwendet werden.

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder  $\alpha$ -Naphtholtyp; vorzugsweise 2-Ureidophenolverbindungen und 1,5-Aminonaphtholverbindungen.

Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des  $\alpha$ -Acylacetamids; bevorzugte Kupplerklassen sind  $\alpha$ -Benzoylacetanilidkuppler und  $\alpha$ -Pivaloylacetanilidkuppler, die ebenfalls aus der Literatur bekannt sind.

Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder eines Pyrazoloazols; bevorzugte Kupplerklassen sind Pyrazoloazol- und Arylaminopyrazolonverbindungen.

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), beispielsweise Rotmaskenkuppler aus einem Blaugrünkuppler und einem über ein Sauerstoffatom und gegebenenfalls ein Bindeglied in der Kupplungsstelle gebundenen Farbstoff mit einer Absorption im Bereich 510 bis 590 nm, die Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbentwickleroxidsprodukten im wesentlichen farblose Produkte ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind auch die erfindungsgemäß zu verwendenden DIR-Kuppler mit Inhibitoren hoher Diffusibilität zu zählen.

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 Silberhaloginemulsionsschichten 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-O 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-O 014 921, EP-A-O 069 671, EP-A-O 130 115, US-A-4 291 113.

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

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

Farbfotografisches Material umfaßt typischerweise mindestens eine rotempfindliche Emulsionsschicht, mindestens eine grünempfindliche Emulsionsschicht und mindestens eine blauempfindliche Emulsionsschicht auf Träger. Die Reihenfolge dieser Schichten kann je nach Wunsch variiert werden. Gewöhnlich werden blaugrüne, purpurfarbene und gelbe Farbstoffe bildende Kuppler in die rot-, grün- bzw. blauempfindlichen Emulsionsschichten eingearbeitet. Es können jedoch auch unterschiedliche Kombinationen ver-

wendet werden.

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

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

Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxidaionsprodukten 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, Filterfarbstoffe, Formalinfänger und anderes enthalten.

UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen einerseits die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch UV-reiches Tageslicht schützen und andererseits als Filterfarbstoffe das UV-Licht im Tageslicht bei der Belichtung absorbieren und so die Farbwiedergabe eines Films verbessern. Üblicherweise werden für die beiden Aufgaben Verbindungen unterschiedlicher Struktur eingesetzt. Beispiele sind arylsubstituierte Benzotriazolverbindungen (US-A 3 533 794), 4-Thiazolidonverbindungen (US-A 3 314 794 und 3 352 681), Benzophenonverbindungen (JP-A 2784/71), Zimtsäureesterverbindungen (US-A 3 705 805 und 3 707 375), Butadienverbindungen (US-A 4 045 229) oder Benzoxazolverbindungen (US-A 3 700 455).

Es können auch ultraviolettabsorbierende Kuppler (wie Blaugrünkuppler des  $\alpha$ -Naphtholtyps) und ultraviolettabsorbierende Polymere verwendet werden. Diese Ultraviolettabsorbentien können durch Beizen in einer speziellen Schicht fixiert sein.

Für sichtbares Licht geeignete Filterfarbstoffe umfassen Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Styrolfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe und Azofarbstoffe. Von diesen Farbstoffen werden Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe und Merocyaninfarbstoffe besonders vorteilhaft verwendet.

Geeignete Weißtöner sind z.B. in Research Disclosure Dezember 1978, Seite 22 ff, Referat 17 643, Kapitel V beschrieben.

Bestimmte Bindemittelschichten, insbesondere die vom Träger am weitesten entfernte Schicht, aber auch gelegentlich Zwischenschichten, insbesondere, wenn sie während der Herstellung die vom Träger am weitesten entfernte Schicht darstellen, können fotografisch inerte Teilchen anorganischer oder organischer Natur enthalten, z.B. als Mattierungsmittel oder als Abstandhalter (DE-A 3 331 542, DE-A 3 424 893, Research Disclosure Dezember 1978, Seite 22 ff, Referat 17 643, Kapitel XVI).

Der mittlere Teilchendurchmesser der Abstandhalter liegt insbesondere im Bereich von 0,2 bis 10  $\mu\text{m}$ . Die Abstandhalter sind wasserunlöslich und können alkalilöslich oder alkalilöslich sein, wobei die alkalilöslichen im allgemeinen im alkalischen Entwicklungsbad aus dem fotografischen Material entfernt werden. Beispiele für geeignete Polymere sind Polymethylmethacrylat, Copolymere aus Acrylsäure und Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat.

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

Vorzugsweise werden die Bindemittel des erfindungsgemäßen Materials mit Soforthärtern gehärtet.

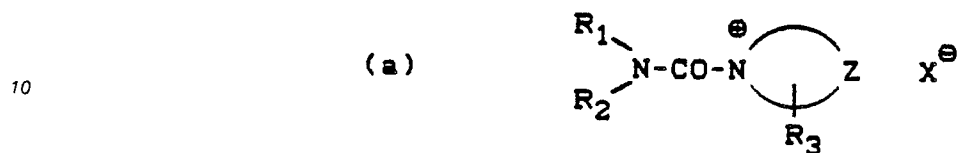
Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beguß, spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Naßschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wäßrigen Verarbeitung des Films verstanden (Photogr.

Sci. Eng. 8 (1964), 275; Photogr. Sci. Eng. (1972), 449).

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

5 reagieren.

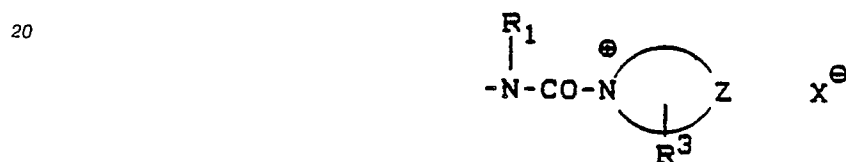
Geeignete Beispiele für Soforthärter sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formeln



15 worin

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

R<sub>2</sub> die gleiche Bedeutung wie R<sub>1</sub> hat oder Alkylen, Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel



25

verknüpft ist, oder

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

30 R<sub>3</sub> für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, -NR<sub>4</sub>-COR<sub>5</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CONR<sub>13</sub>R<sub>14</sub> oder



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

R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, und R<sub>19</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

40 R<sub>5</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>,

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

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

R<sub>11</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R<sub>12</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

45 R<sub>13</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R<sub>16</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, COR<sub>18</sub> oder CONHR<sub>19</sub>,

m eine Zahl 1 bis 3

n eine Zahl 0 bis 3

p eine Zahl 2 bis 3 und

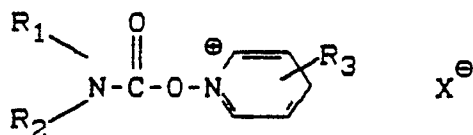
50 Y O oder NR<sub>17</sub> bedeuten oder

R<sub>13</sub> und R<sub>14</sub> gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome darstellen, wobei der Ring z.B. durch C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

55 Z die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und

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

(b)



5 worin

10  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $X^-$  die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen.

Eine Methode zur Bestimmung der Diffusibilität der von den DIR-Kupplern abgespaltenen Inhibitoren ist in EP-0 115 302 A 1 beschrieben.

Die Diffusibilität  $D_i$  wird für die Zwecke der vorliegenden Erfindung nach folgender Vorschrift bestimmt:  
Mehrschichtige Testmaterialien A und B wurden wie folgt hergestellt:

15

#### Testmaterial A

20 Auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat werden folgende Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen.

Die Mengenangaben beziehen sich auf 1 m<sup>2</sup>. Für den Silberhalogenidauftrag wird die entsprechende Menge AgNO<sub>3</sub> angegeben. Die Silberhalogenidemulsionen sind mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pro 100 g AgNO<sub>3</sub> stabilisiert.

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

Schicht 1 rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion der angegebenen Art aus 4,57 g AgNO<sub>3</sub>

0,754 g Blaugrünkuppler K, gelöst in

0,6 g Dibutylphthalat und dispergiert

0,603 g Gelatine

30 Schicht 2 unsensibilisierte Silberhalogenidemulsion aus 2,63 g AgNO<sub>3</sub>

2,63 g AgNO<sub>3</sub>

0,38 g Weißkuppler L

1,17 g Gelatine

35 Schicht 3 Schutzschicht mit

1,33 g Gelatine

Schicht 4 Härtungsschicht mit

0,82 g Gelatine

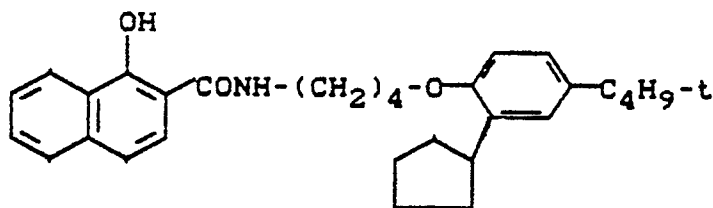
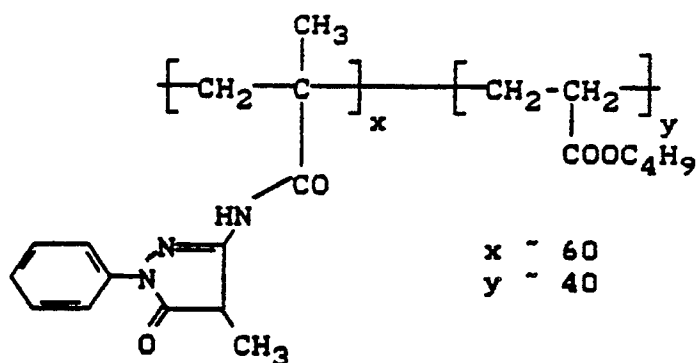
0,54 g Carbamoylpyrimiumsalz (CAS Reg. No. 65411-60-1).

40

45

50

55

**Blaugrünekuppler K****Weißkuppler L**Testmaterial B

In gleicher Weise wurde auch ein Testmaterial B hergeseilt, jedoch mit der Abänderung gegenüber Testmaterial A, daß Schicht 2 sich zusammensetzt aus  
 0,346 g Weißkuppler und  
 0,900 g Gelatine.

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

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

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

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

Die resultierenden Blaugründichten werden mit einem Densitometer ausgemessen.

Die Diffusibilität  $D_f$  wird nach folgender Gleichung bestimmt:

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

worin bedeuten:

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

$D_A$ ,  $D_B$  Farbdichte der Testmaterialien A bzw. B nach Entwicklung in dem angegebenen Entwickler, der den

Inhibitor in einer solchen Konzentration enthält, daß folgende Gleichung gilt:

$$\frac{D_{Bo} - D_B}{D_B} = 0,5$$

Die erfindungsgemäß zu verwendenden DIR-Verbindungen entsprechen insbesondere der Formel

10 A - (L)<sub>n</sub> - B

worin

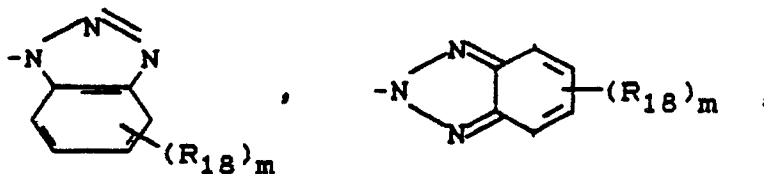
A den Rest einer Verbindung, die bei Reaktion mit dem Oxidationsprodukt des Farentwicklers die Gruppe -(L)<sub>n</sub>-B in Freiheit setzt, insbesondere den Rest eines Kupplers, der bei Kupplung den Rest -(L)<sub>n</sub>-B in Freiheit setzt,

15 B den Rest eines Entwicklungsinhibitors, der aus der Gruppe -(L)<sub>n</sub>-B freigesetzt wird,

L ein zweiwertiges Bindeglied, das nach Lösen der Bindung A-L fähig ist, die Bindung L-B zu lösen und n 0 oder 1 bedeuten.

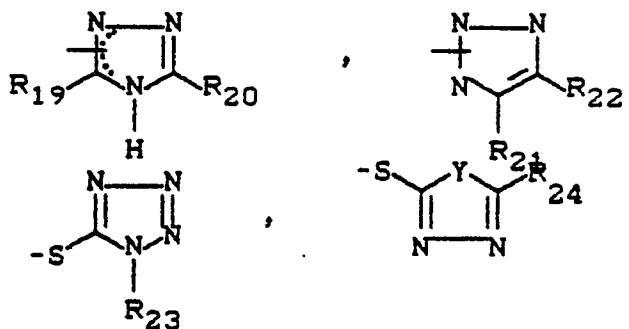
Bevorzugte Reste B entsprechen folgenden Formeln:

20



25

30



35

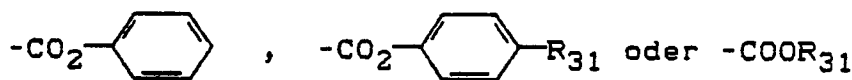
40

wobei

Y O, S oder NR<sub>6</sub> und

R<sub>18</sub> H, einen unsubstituierten oder substituierten, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, Halogen, -NHCOR<sub>31</sub>, -OR<sub>31</sub>,

45



50

R<sub>19</sub> H, Halogen, einen unsubstituierten oder substituierten, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, -SR<sub>31</sub>, -S-Aryl, -S-Hetaryl,

R<sub>20</sub> einen unsubstituierten oder substituierten, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, -SR<sub>31</sub>, Aryl oder Hetaryl,

55

R<sub>21</sub> Wasserstoff, einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest oder einen Arylrest,

R<sub>22</sub> einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, -SR<sub>31</sub>, -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOR<sub>32</sub>.

$R_{23}$  einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest oder eine unsubstituierte oder durch Hydroxy, Amino, Sulfamoyl, Carboxy oder Methoxycarbonyl substituierte Phenylgruppe,

$R_{24}$  einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, Aryl, Hetaryl,  $-SR_{31}$  oder eine Acylaminogruppe,

$R_{25}$  H, einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, Aryl, eine Acylaminogruppe oder eine Benzylidenaminogruppe,

$B_{31}$  eine substituierten oder unsubstituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest,

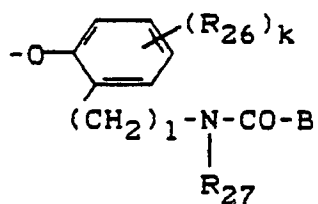
$R_{32}$  einen substituierten oder unsubstituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest oder einen gegebenenfalls substituierten Arylrest

m 1 oder 2 bedeuten und

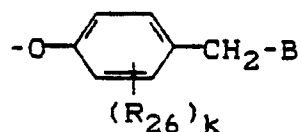
n 1 bis 4 bedeuten.

Bevorzugte Gruppen -L-B entsprechen den Formeln:

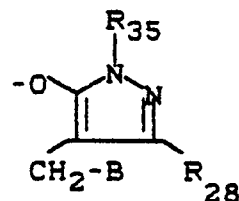
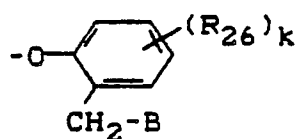
15



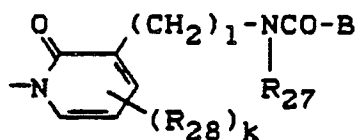
20



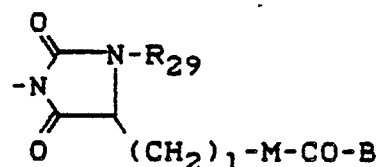
25



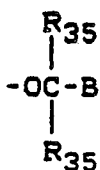
30



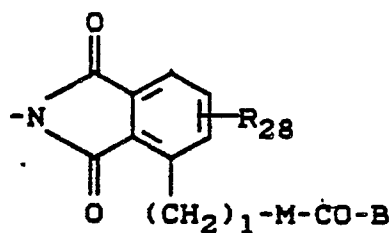
35



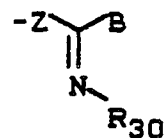
40



45



50



55

worin

k 1 oder 2

l 0,1 oder 2,

$R_{25}$  Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, Nitro, Cyan, Alkylthio, Acylamino, Sulfamoyl, Alkoxy-carbonyl-

lamino oder Amino,

R<sub>27</sub> Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Aralkyl,

R<sub>28</sub> Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aralkyl, Alkoxy, Anilino, Acylamino, Ureido, Cyan, Sulfonamido, Aryl oder Carboxy,

- 5 R<sub>29</sub> Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl oder Aryl,  
M -O- oder

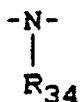
10



R<sub>30</sub> Alkyl, Aralkyl, Aryl, Acyl, Hetaryl, Acylamino, -OR<sub>33</sub> oder -PO(OR<sub>33</sub>)<sub>2</sub>

- 15 R<sub>33</sub> Alkyl, Aryl oder Hetaryl,  
Z -O-, -S- oder

20



R<sub>34</sub> Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl und

- 25 R<sub>35</sub> Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeuten.

Besonders bevorzugt haben die Substituenten folgende Bedeutung:

R<sub>18</sub>: H, CH<sub>3</sub>, Cl, Br, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylamino, Phenoxy-carbonyl,

R<sub>19</sub>: C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylthio,

R<sub>20</sub>: H, 2-Furyl

- 30 R<sub>21</sub>: H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

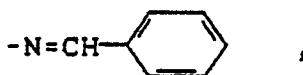
R<sub>22</sub>: C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyloxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenthio,

R<sub>23</sub>: Gegebenenfalls durch Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Methoxy-carbonyl, Aminosulfonyl oder Chlorethoxy-carbonyl mono- oder di-substituiertes Phenyl,

- 35 R<sub>24</sub>: C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Amino, 2-Furyl,

R<sub>25</sub>: H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylamino, oder

40



R<sub>26</sub>: NO<sub>2</sub>,

R<sub>27</sub>: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

R<sub>28</sub>: C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder Phenyl,

- 45 R<sub>29</sub>: H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

R<sub>30</sub>: gegebenenfalls durch Chlor substituiertes Phenyl,

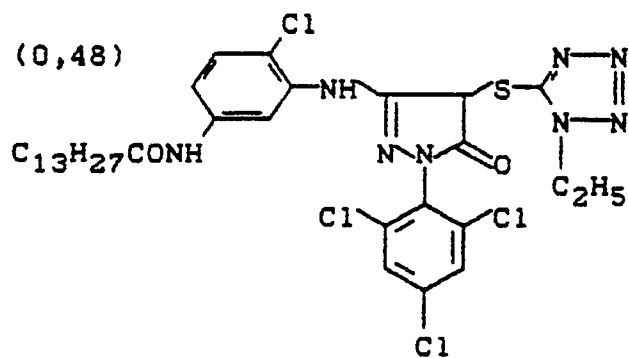
R<sub>35</sub>: Phenyl, Nitrophenyl,

Z: Sauerstoff.

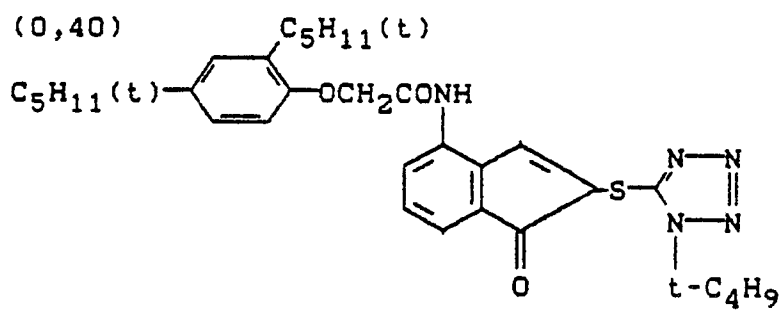
- 50 Nachfolgend sind erfindungsgemäß zu verwendende DIR-Kuppler mit Inhibitoren hoher Diffusibilität angegeben.

55

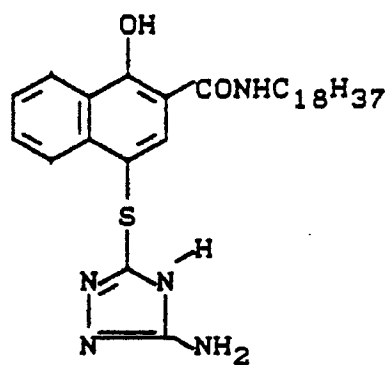
DIR-1 (0,48)



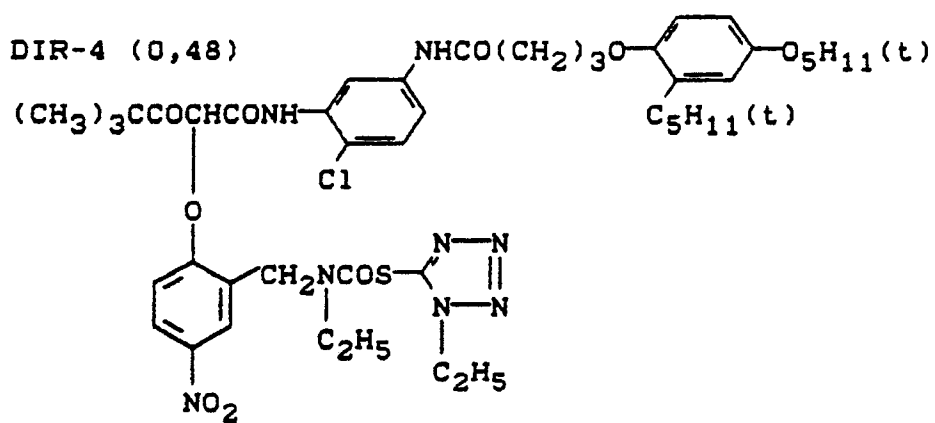
DIR-2 (0,40)



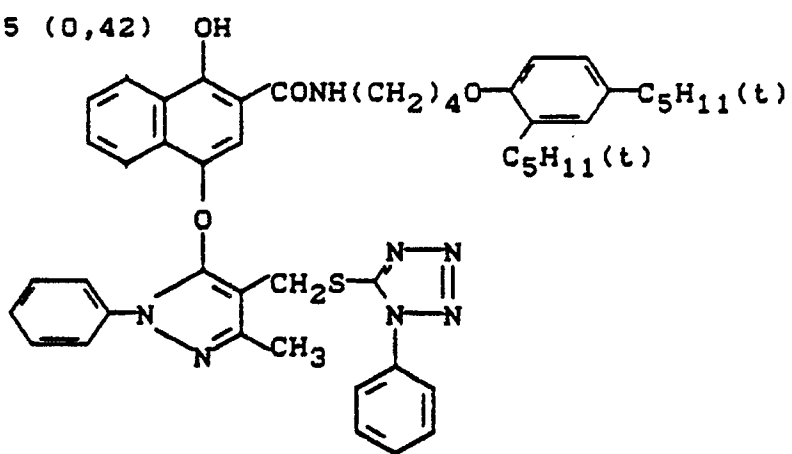
DIR-3

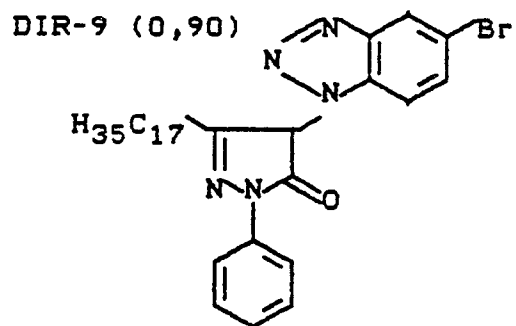
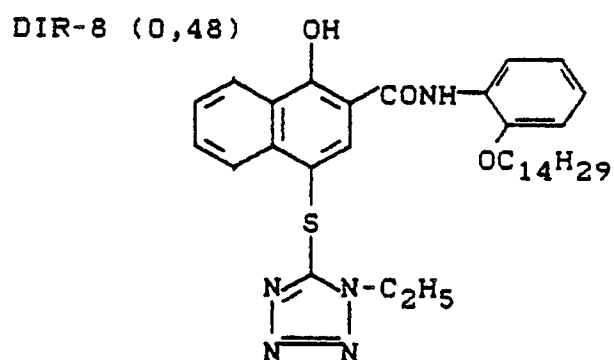
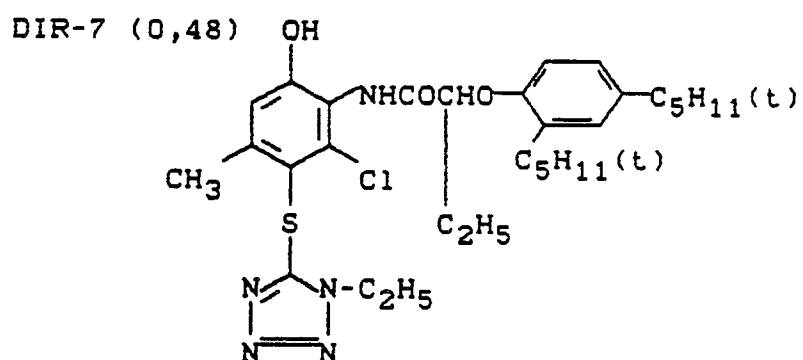
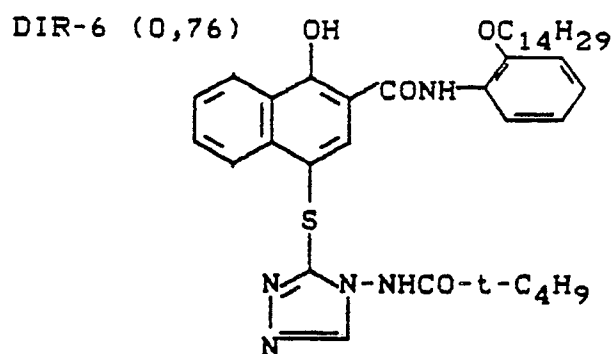


DIR-4 (0,48)

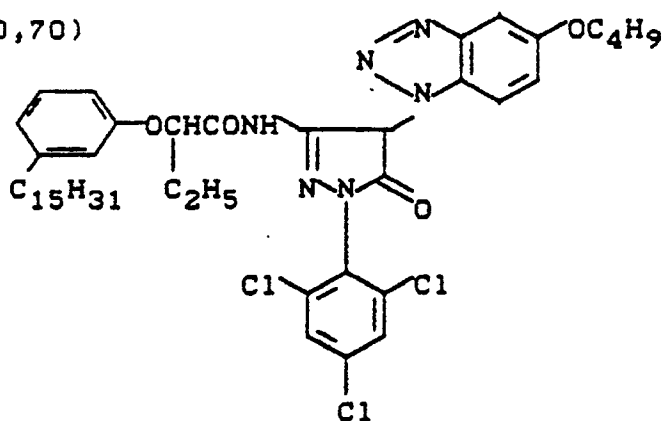


DIR-5 (0,42)

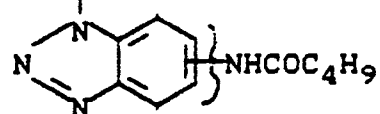




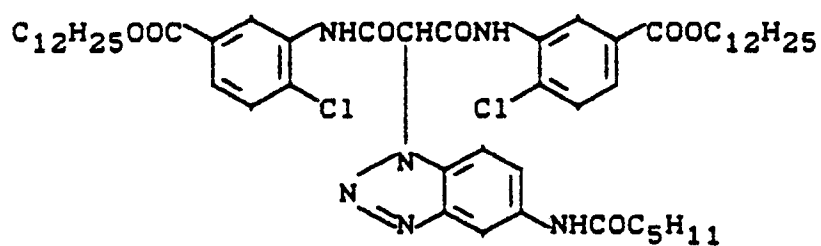
DIR-10 (0,70)



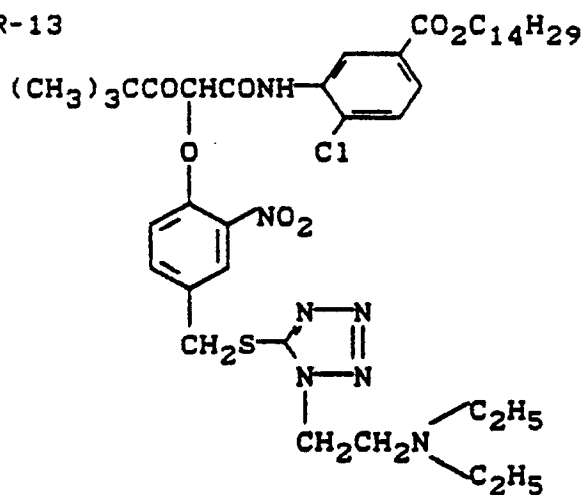
DIR-11



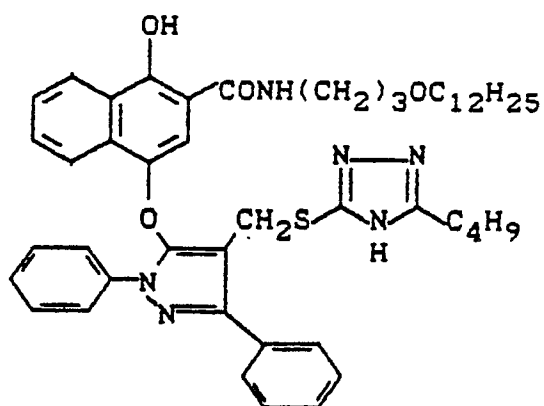
DIR-12 (0,84)



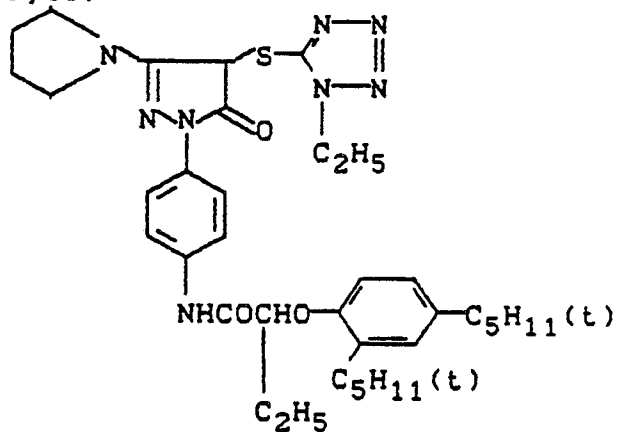
DIR-13



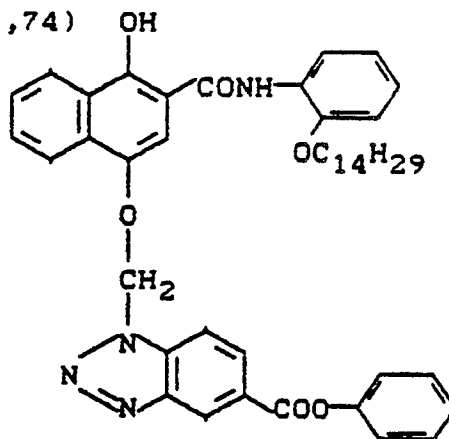
DIR-14



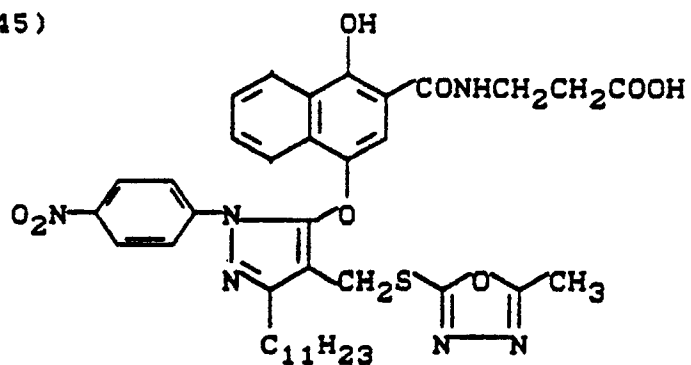
DIR-15 (0,48)



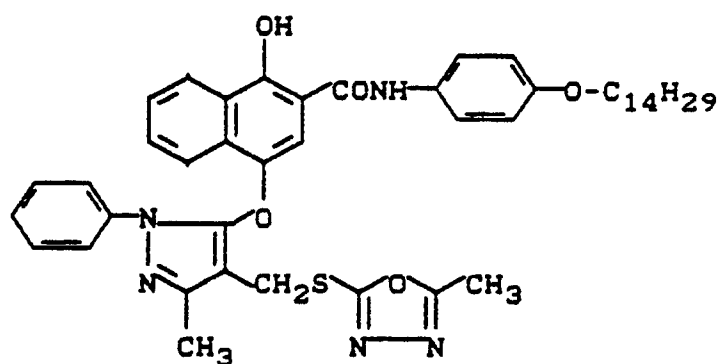
DIR-16 (0,74)



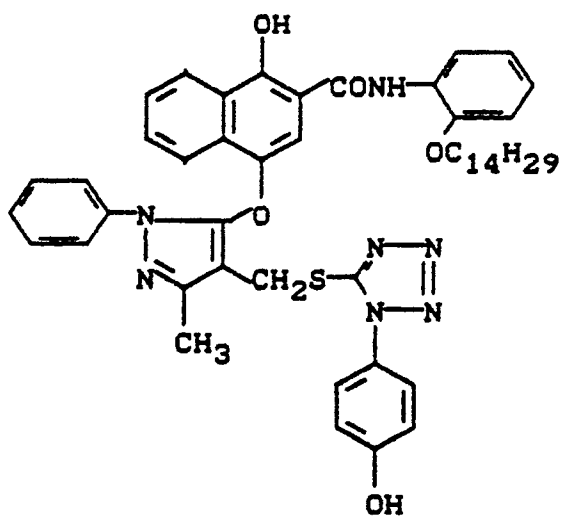
DIR-17 (0,45)



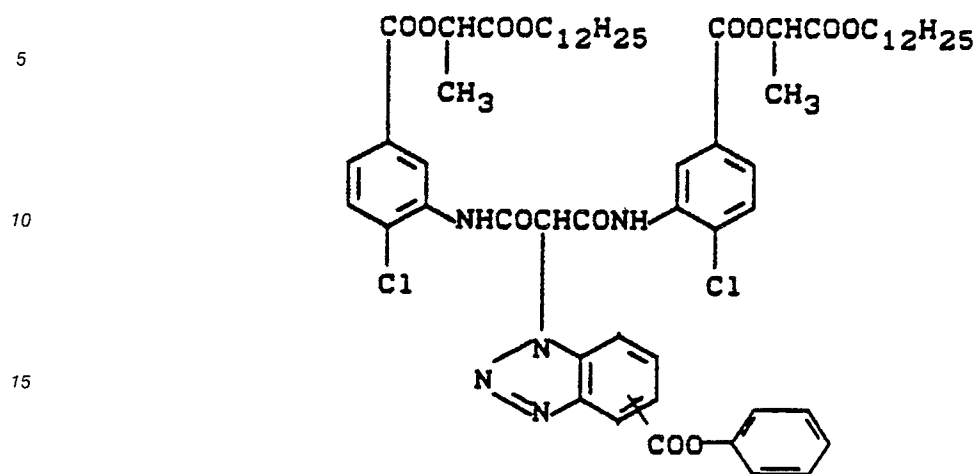
DIR-18 (0,45)



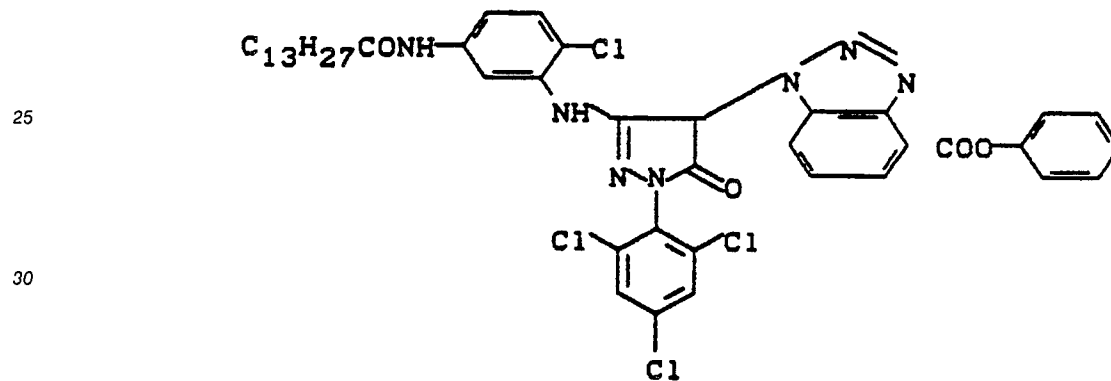
DIR-19 (0,59)



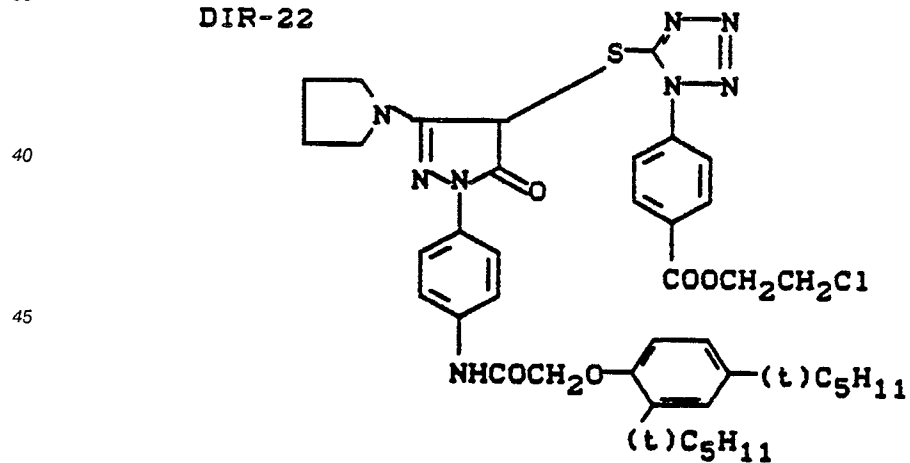
## DIR-20 (0,74)



## DIR-21 (0,74)



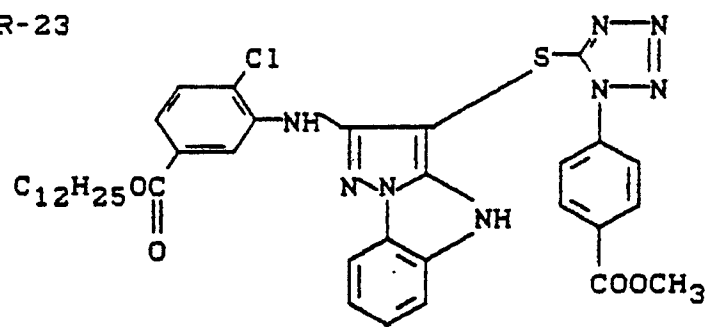
## DIR-22



DIR-23

5

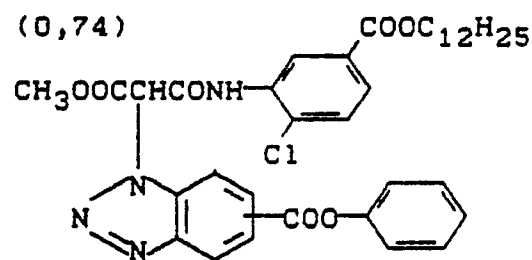
10



DIR-24 (0,74)

15

20

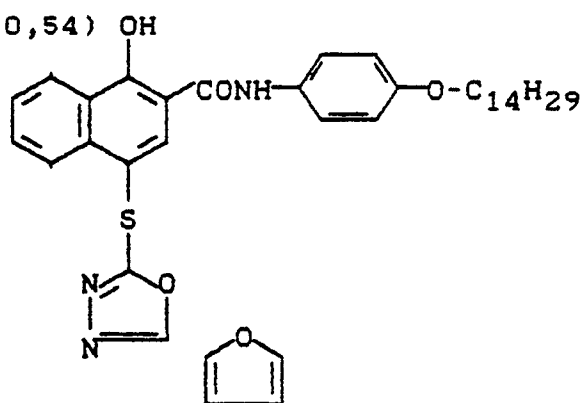


DIR-25 (0,54)

25

30

35



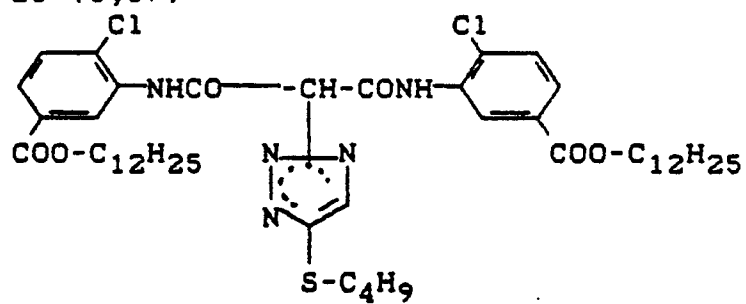
DIR-26 (0,67)

40

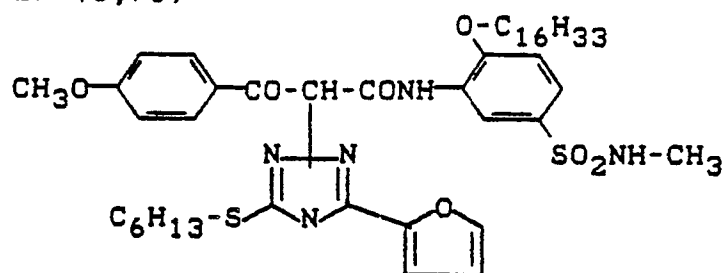
45

50

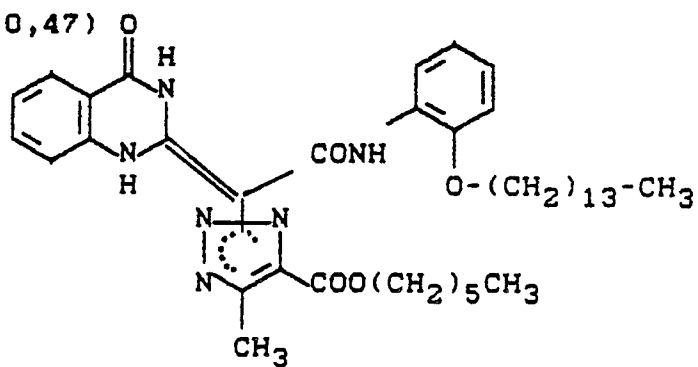
55



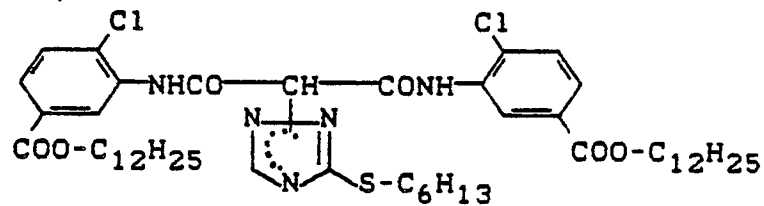
DIR-27 (0,76)



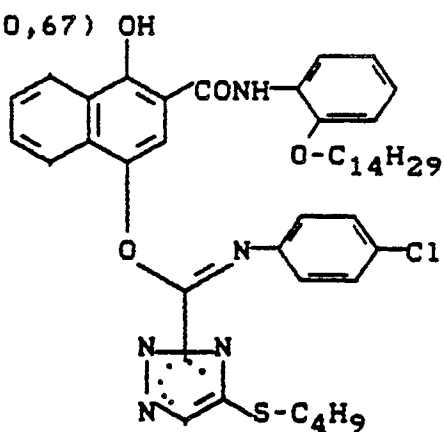
DIR-28 (0,47)



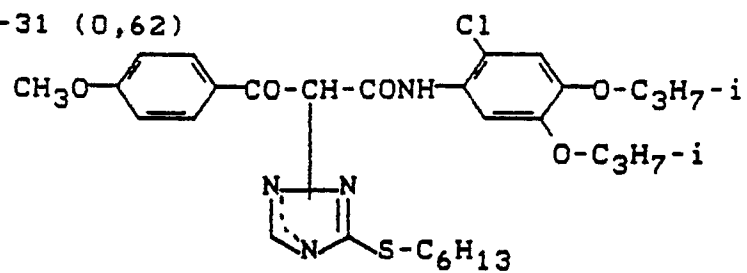
DIR-29 (0,62)



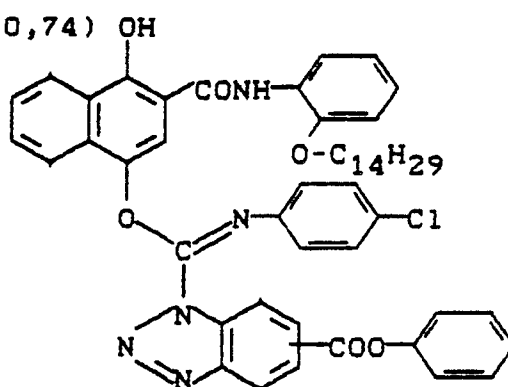
DIR-30 (0,67)



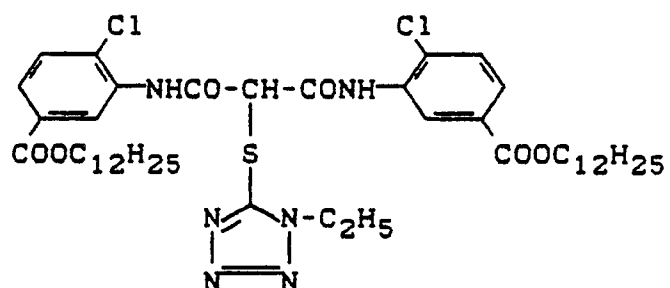
DIR-31 (0,62)



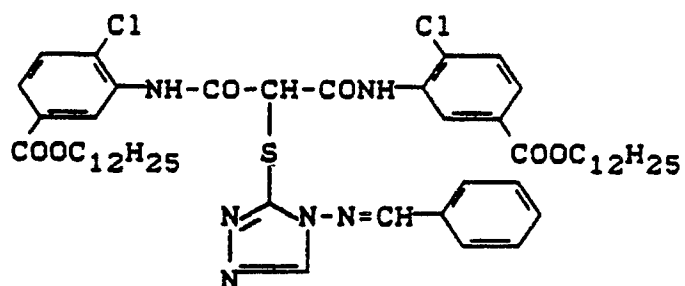
DIR-32 (0,74)



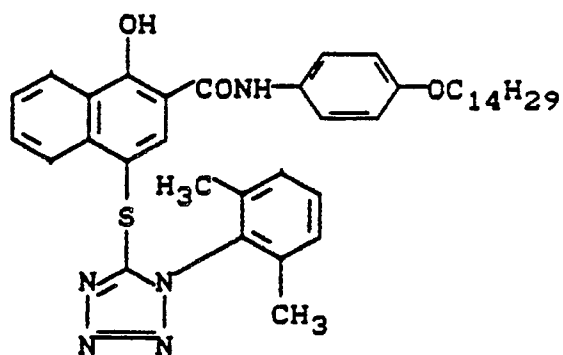
DIR-33 (0,48)



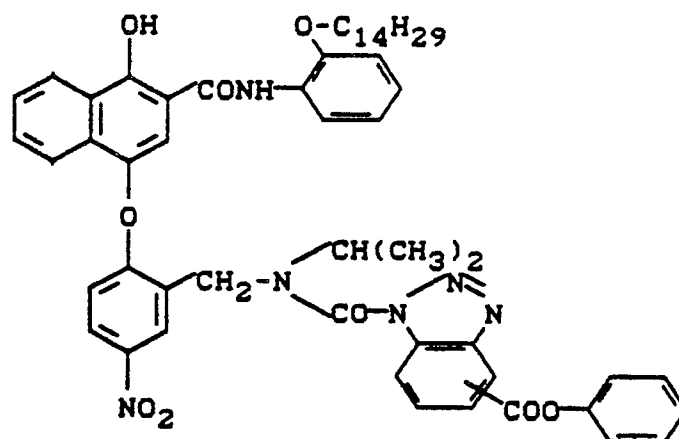
## DIR-34 (0,52)



## DIR-35 (0,78)



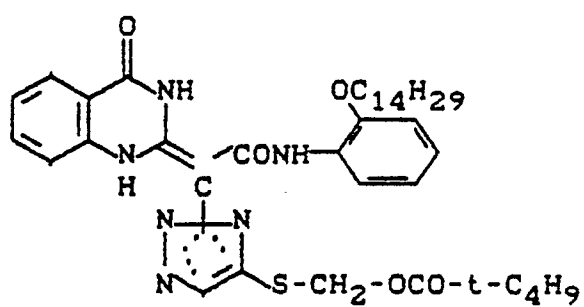
## DIR-36



## DIR-37

5

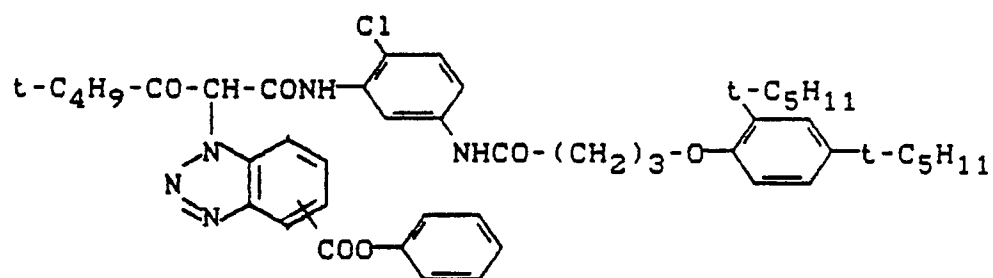
10



## DIR-38

15

20



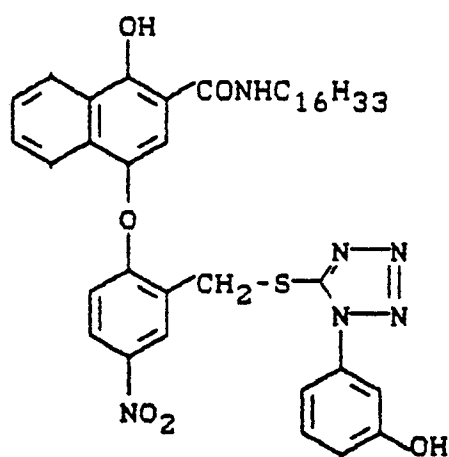
25

## DIR-39

30

35

40

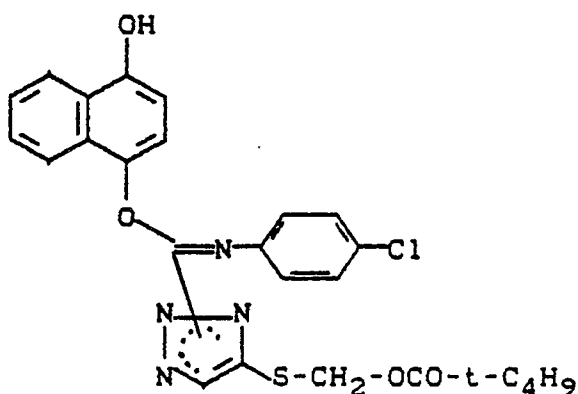


45

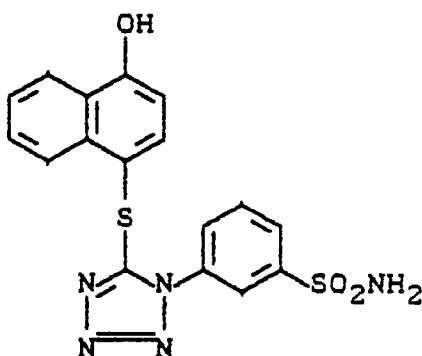
50

55

## DIR-40



## DIR-41



Geeignete Farentwicklersubstanzen für das erfindungsgemäße Material sind insbesondere solche vom p-Phenylendiamintyp, z. B. 4-Amino-N,N-diethyl-anilinhydrochlorid; 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-β-(methansulfonamido)-ethylanilinsulfathydrat; 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-β-hydroxyethylanilinsulfat; 4-Amino-N-ethyl-N-(2-methoxyethyl)-m-toluidin-di-p-toluolsulfonsäure und N-Ethyl-N-β-hydroxyethyl-p-phenylendiamin. Weiter 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.

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.  $\text{Fe}^{3+}$ -Salze und  $\text{Fe}^{3+}$ -Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe usw. Besonders bevorzugt sind Eisen-III-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z. B. Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate.

## Emulsion 1

In eine Lösung von 170 g Gelatine, 1.117 g Ammoniumbromid und 99,6 g Kaliumiodid in 17 l Wasser wurde bei 68 °C unter Rühren zunächst eine Lösung von 600 g Silbernitrat in 6 l Wasser im Verlaufe einer Minute und sofort anschließend eine Lösung von 1.100 g Silbernitrat in 11 l Wasser im Verlaufe von 20 Minuten zugegeben. Nach Abkühlung auf 30 °C wurde die Emulsion geflockt und gewaschen. Nach Redispergierung in einer Lösung von 680 g Gelatine in 6,8 l Wasser bei 40 °C wurde die Emulsion bei pH 6,5 und 48 °C mit 30 μmol Natriumthiosulfat/mol Ag, 8,9 μmol Tetrachlorogoldwasserstoffsäure/mol Ag und 1.120 μmol Ammoniumthiocyanat/mol Ag zu maximaler Empfindlichkeit gereift.

- Die Emulsionskristalle waren plättchenförmig, 10 % der Emulsionskristalle hatten ein Volumen, das kleiner war als das einer Kugel mit einem Durchmesser von  $0,15\ \mu\text{m}$ , 10 % ein Volumen, das größer war als das einer Kugel mit einem Durchmesser von  $0,60\ \mu\text{m}$ , und der Medianwert des Volumens der Emulsionskristalle war dem Volumen einer Kugel mit einem Durchmesser von  $0,36\ \mu\text{m}$  äquivalent. Die Emulsion enthielt 95 Mol-% Bromid und 5 Mol-% Iodid.

#### Emulsion 2 (erfindungsgemäß)

- Nach dem Doppeleinlaufverfahren wurde eine aus vier Zonen aufgebaute Silberchloridbromidioidemulsion hergestellt, die 2,00 Mol-% Chlorid, 93,12 Mol-% Bromid und 4,88 Mol-% Iodid enthielt.

- In 7 Litern einer wäßrigen Lösung, die 230 g Gelatine, 0,8 g Kaliumbromid und 78 g 1-Methylimidazol enthielten, wurden bei  $63^\circ\text{C}$  und pH 6,35 unter Rühren nach dem Doppeleinlaufverfahren 2.000 ml 0,5-molare  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und 2.000 ml 0,5-molare  $\text{KBr}$ -Lösung mit einer Einlaufgeschwindigkeit von jeweils 200 ml/min zugegeben. Anschließend wurden bei pAg 8,0 nach dem Doppeleinlaufverfahren 3.000 ml 2-molare  $\text{AgNO}_3$ -Lösung mit einer Einlaufgeschwindigkeit von 40 ml/min und die zur Konstanthaltung des pAg benötigte Menge 2-molare  $\text{KBr}_{0,92}\text{I}_{0,08}$ -Lösung zugegeben, wobei die Einlaufgeschwindigkeit der  $\text{KBr}_{0,92}\text{I}_{0,08}$ -Lösung so geregelt wurde, daß der pAg-Wert konstant auf 8,0 gehalten wurde. Bei pAg 6,5 wurden dann 200 ml 2-molare  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und die zur Konstanthaltung des pAg erforderliche Menge 2-molarer  $\text{KCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ -Lösung, sowie schließlich 1.300 ml 2-molare  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und die zur Konstanthaltung des pAg erforderliche Menge 2-molarer  $\text{KBr}_{0,997}\text{I}_{0,003}$ -Lösung nach dem Doppeleinlaufverfahren zugegeben. Die Emulsion wurde geflockt, gewaschen, mit einer Lösung von 620 g Gelatine in 5,58 l Wasser redispersiert, auf pH 5,6 und pAg 9,0 eingestellt. Die Silberhalogenidkristalle waren würfelförmig und hatten eine Kantenlänge von  $0,5\ \mu\text{m}$ .

- Die Emulsion wurde bei  $58^\circ\text{C}$  mit 10  $\mu\text{mol}$  Natriumthiosulfat/mol Ag, 3  $\mu\text{mol}$  Tetrachlorogoldwasserstoffsäure/mol Ag und 227  $\mu\text{mol}$  Ammoniumthiocyanat/mol Ag zu maximaler Empfindlichkeit gereift.

Die Emulsion war also von innen nach außen gezählt folgendermaßen aus vier Zonen aufgebaut:

30

|          |                                           |                  |
|----------|-------------------------------------------|------------------|
| Zone I   | aus $\text{AgBr}$                         | (10 Molprozent), |
| Zone II  | aus $\text{AgBr}_{0,92}\text{I}_{0,08}$   | (60 Molprozent), |
| Zone III | aus $\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$    | ( 4 Molprozent), |
| Zone IV  | aus $\text{AgBr}_{0,997}\text{I}_{0,003}$ | (26 Molprozent). |

35

#### Emulsion 3 (erfindungsgemäß)

- Nach dem Doppeleinlaufverfahren wurde eine aus sechs Zonen aufgebaute Silberchloridbromidioidemulsion hergestellt, die 4,00 Mol-% Chlorid, 88,71 Mol-% Bromid und 7,29 Mol-% Iodid enthielt.

- In 7 Litern einer wäßrigen Lösung, die 230 g Gelatine, 0,8 g Kaliumbromid und 27 g 1-Methylimidazol enthielten, wurden bei  $63^\circ\text{C}$  und pH 6,35 unter Rühren nach dem Doppeleinlaufverfahren 2.000 ml 0,5-molare  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und 2.000 ml 0,5-molare  $\text{KBr}$ -Lösung mit einer Einlaufgeschwindigkeit von jeweils 200 ml/min zugegeben. Anschließend wurden nach dem Doppeleinlaufverfahren folgende Lösungen zugegeben, wobei die Einlaufgeschwindigkeit der Silbernitratlösungen 40 ml/min betrug und die Einlaufgeschwindigkeit der Halogenidlösungen so geregelt wurde, daß der jeweils angegebene pAg-Wert konstant gehalten wurde:

- 300 ml 2,0-molare  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und die zur Konstanthaltung von pAg 8,0 erforderliche Menge 2,0-molarer  $\text{KBr}$ -Lösung;
- 200 ml 2,0-molare  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und die zur Konstanthaltung von pAg 6,5 erforderliche Menge 2,0-molarer  $\text{KCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ -Lösung;
- 500 ml 2,0-molare  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und die zur Konstanthaltung von pAg 6,5 erforderliche Menge 2,0-molarer  $\text{KBr}$ -Lösung;
- 1.800 ml 2,0-molare  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und die zur Konstanthaltung von pAg 8,0 erforderliche Menge 2,0-molarer  $\text{KBr}_{0,8}\text{I}_{0,2}$ -Lösung;
- 200 ml 2,0-molare  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und die zur Konstanthaltung von pAg 6,5 erforderliche Menge 2,0-molarer  $\text{KCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ -Lösung;

f) 1.500 ml 2,0-molare  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und die zur Konstanthaltung von pAg 6,5 erforderliche Menge 2,0-molarer  $\text{KBr}_{0,997}\text{I}_{0,003}$ -Lösung.

Die Emulsion wurde geflockt, gewaschen, mit einer Lösung von 620 g Gelatine in 5,58 l Wasser redispersiert, auf pH 5,6 und pAg 9,0 eingestellt. Die Silberhalogenidkristalle waren würfelförmig und hatten eine Kantenlänge von 0,28  $\mu\text{m}$ .

Die Emulsion wurde bei 58 °C mit 28  $\mu\text{mol}$  Natriumthiosulfat/mol Ag, 8,4  $\mu\text{mol}$  Tetrachlorogoldwasserstoffsäure/mol Ag und 635  $\mu\text{mol}$  Ammoniumthiocyanat/mol Ag zu maximaler Empfindlichkeit gereift.

Die Emulsion war also von innen nach außen gezählt folgendermaßen aus sechs Zonen aufgebaut:

|          |                                           |                  |
|----------|-------------------------------------------|------------------|
| Zone I   | aus AgBr                                  | (16 Molprozent), |
| Zone II  | aus $\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$    | ( 4 Molprozent), |
| Zone III | aus AgBr                                  | (10 Molprozent), |
| Zone IV  | aus $\text{AgBr}_{0,8}\text{I}_{0,2}$     | (36 Molprozent). |
| Zone V   | aus $\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$    | ( 4 Molprozent), |
| Zone VI  | aus $\text{AgBr}_{0,997}\text{I}_{0,003}$ | (30 Molprozent), |

#### Emulsion 4

Entsprechend den Angaben in P. Glafkides, Chimie et Physique Photographiques 1967, S. 368 ff., wurde aus 2 mol Silbernitrat eine ammoniakalische Silberbromidiodidemulsion mit 3 Mol-% Iodid hergestellt, die nach der Fällung mit 760 ml einer 0,5-molaren Kaliumiodidlösung konvertiert wurde. Die Emulsion wurde geflockt, gewaschen und redispersiert. Zu dieser Emulsion wurden 1.100 ml einer 0,5-molaren Ammoniumbromidlösung und 650 ml einer 1,0-molaren 1-Methylimidazollösung gegeben. Anschließend wurde bei 65 °C und pH 7,0 im Verlaufe von 60 Minuten 8 mol  $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$  in Form einer Lippmann-Emulsion zugegeben, die nach dem von W. Markocki angegebenen Verfahren (Korpuskular-Photographie IV (1963), Seite 165), aber unter Verzicht auf Cadmiumsalze, hergestellt worden war. Es wurde eine Emulsion mit 6 Mol-% Iodid erhalten, die geflockt, gewaschen, redispersiert und auf 170 g Gelatine/mol Ag gebracht wurde. Die Reifung wurde bei 58 °C mit 13  $\mu\text{mol}$  Natriumthiosulfat/mol Ag, 3,5  $\mu\text{mol}$  Tetrachlorogoldwasserstoffsäure/mol Ag und 487  $\mu\text{mol}$  Ammoniumthiocyanat/mol Ag bis zur maximalen Empfindlichkeit vorgenommen.

Die Emulsionskristalle waren teils plattenförmig, teils von kompakter Form, 10 % der Emulsionskristalle hatten ein Volumen, das kleiner war als das einer Kugel mit einem Durchmesser von 0,4  $\mu\text{m}$ , 10 % ein Volumen, das größer war als das einer Kugel mit einem Durchmesser von 1,6  $\mu\text{m}$  und der Medianwert des Volumens der Emulsionskristalle war dem Volumen einer Kugel mit einem Durchmesser von 0,95  $\mu\text{m}$  äquivalent.

#### Emulsion 5

In 9 Litern einer wässrigen Lösung, die 135 g Gelatine und 40 g Kaliumbromid enthielt, wurden bei 72 °C unter Rühren nach dem Doppeleinlaufverfahren 140 ml 2,0-molare Silbernitratlösung mit einer Einlaufgeschwindigkeit von 70 ml/min und die zur Konstanthaltung des pAg benötigte Menge 2,0-molarer Kaliumbromidlösung, wobei die Einlaufgeschwindigkeit letzterer so geregelt wurde, daß der vor Beginn der Fällung vorliegende pAg-Wert beibehalten wurde. Anschließend wurden 2.630 ml 2,0-molare Silbernitratlösung und die zur Konstanthaltung des pAg erforderliche Menge 2,0-molarer Kaliumbromidlösung beschleunigt zugegeben, und zwar wurde die Einlaufgeschwindigkeit der Silbernitratlösung von 70 ml/min ausgehend um 2 ml/sec<sup>2</sup> beschleunigt, bis die Lösung aufgebraucht war, und die Einlaufgeschwindigkeit der Kaliumbromidlösung so geregelt, daß der vor Beginn der Fällung vorliegende pAg-Wert beibehalten wurde. Nach Zugabe von 185 ml 0,5-molarer Natriumchloridlösung wurden 1.125 ml 2,9-molare Silbernitratlösung mit einer Einlaufgeschwindigkeit von 750 ml/min zugegeben, wobei pAg um 3 Einheiten unter den ursprünglichen pAg sank.

Schließlich wurden 1.105 ml 2,0 molare Silbernitratlösung und die zur Konstanthaltung des pAg benötigte Menge 2,0-molarer  $\text{KCl}_{0,3}\text{Br}_{0,7}$ -Lösung zugegeben, wobei die Einlaufgeschwindigkeit der Silberni-

tratlösung 500 ml/min betrug. Nach Absenkung des pAg um 0,5 Einheiten wurde die Emulsion geflockt, gewaschen, und mit einer Lösung von 715 g Gelatine in 6,43 l Wasser redispersiert.

80 % der gesamten Projektionsfläche aller vorhandenen Emulsionskörner waren tafelförmige mit einer mittleren Dicke von etwa 0,18  $\mu\text{m}$ , einer maximalen Dicke von 0,30  $\mu\text{m}$ , einem mittleren Durchmesser von 1,6  $\mu\text{m}$  und einem durchschnittlichen Aspektverhältnis von 9 : 1.

Die Emulsion enthielt etwa 6 Mol-% Chlorid und wurde mit 9  $\mu\text{mol}$  Natrium-dithiosulfatoaurat(I)-dihydrat/mol Ag zu maximaler Empfindlichkeit gereift.

## 10 Beispiele

### Beispiel 1

15 Auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat wurden folgende Schichten in der hier angegebenen Reihenfolge aufgetragen (Mengenangaben pro  $\text{m}^2$ ):

Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen  $\text{AgNO}_3$  angegeben.

Alle Silberhalogenidemulsionen dieses Materials waren mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraa-  
zainden pro 100 g  $\text{AgNO}_3$  stabilisiert.

20

### Schichtaufbau 1 A:

25

| 1. Schicht (Antihaloschicht) |   |                               |
|------------------------------|---|-------------------------------|
| 0,2                          | g | schwarzes kolloidales Silber, |
| 1,2                          | g | Gelatine                      |
| 0,1                          | g | UV-Absorber UV 1              |
| 0,2                          | g | UV-Absorber UV 2              |
| 0,02                         | g | Trikresylphosphat             |
| 0,03                         | g | Dibutylphthalat               |

30

35

| 2. Schicht (Mikrat-Zwischenschicht) |   |                                                                                                            |
|-------------------------------------|---|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,3                                 | g | $\text{Ag}(\text{Br},\text{I})$ -Emulsion, mittlerer Korndurchmesser: = 0,07 $\mu\text{m}$ , 2 Mol-% Iodid |
| 1,0                                 | g | Gelatine                                                                                                   |
| 0,06                                | g | Rotmaskenkuppler RM 1                                                                                      |

40

45

| 3. Schicht (niedrig-roteempfindliche Schicht) |   |                                                              |
|-----------------------------------------------|---|--------------------------------------------------------------|
| 3,0                                           | g | $\text{AgNO}_3$ der spektral rot sensibilisierten Emulsion 1 |
| 2,0                                           | g | Gelatine                                                     |
| 0,6                                           | g | Blaugrünkuppler C 1                                          |
| 0,05                                          | g | DIR-Kuppler DIR-V-1                                          |
| 0,04                                          | g | Rotmaskenkuppler RM 1                                        |
| 0,4                                           | g | Trikresylphosphat                                            |
| 0,2                                           | g | Dibutylphthalat                                              |

50

55

| 4. Schicht (hoch-rotempfindliche Schicht) |   |                                                                |
|-------------------------------------------|---|----------------------------------------------------------------|
| 2,8                                       | g | AgNO <sub>3</sub> der spektral rot sensibilisierten Emulsion 4 |
| 1,6                                       | g | Gelatine                                                       |
| 0,15                                      | g | Blaugrünkuppler C 2                                            |
| 0,01                                      | g | Rotmaskenkuppler RM 1                                          |
| 0,02                                      | g | Trikresylphosphat                                              |
| 0,08                                      | g | Dibutylphthalat                                                |

| 5. Schicht (Trennschicht) |   |                                |
|---------------------------|---|--------------------------------|
| 0,6                       | g | Gelatine                       |
| 0,05                      | g | 2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon |
| 0,05                      | g | Trikresylphosphat              |
| 0,05                      | g | Dibutylphthalat                |

| 6. Schicht (niedrig-grünempfindliche Schicht) |   |                                                                 |
|-----------------------------------------------|---|-----------------------------------------------------------------|
| 2,2                                           | g | AgNO <sub>3</sub> der spektral grün sensibilisierten Emulsion 1 |
| 1,5                                           | g | Gelatine                                                        |
| 0,55                                          | g | Purpurkuppler M 1                                               |
| 0,08                                          | g | DIR-Kuppler DIR-V-2                                             |
| 0,18                                          | g | Gelbmaskenkuppler YM 1                                          |
| 0,6                                           | g | Trikresylphosphat                                               |

| 7. Schicht (hoch-grünempfindliche Schicht) |   |                                                                 |
|--------------------------------------------|---|-----------------------------------------------------------------|
| 2,0                                        | g | AgNO <sub>3</sub> der spektral grün sensibilisierten Emulsion 4 |
| 1,2                                        | g | Gelatine                                                        |
| 0,15                                       | g | Purpurkuppler M 2                                               |
| 0,05                                       | g | Gelbmaskenkuppler YM 1                                          |
| 0,20                                       | g | Trikresylphosphat                                               |

| 8. Schicht (Gelbfilterschicht) |   |                                                                                       |
|--------------------------------|---|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,04                           | g | gelbes kolloidales Silber, passiviert durch 6 mg 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol pro g Ag |
| 0,8                            | g | Gelatine,                                                                             |
| 0,15                           | g | 2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon                                                        |
| 0,4                            | g | Trikresylphosphat                                                                     |

| 9. Schicht (niedrig-blauempfindliche Schicht) |   |                                                                 |
|-----------------------------------------------|---|-----------------------------------------------------------------|
| 0,65                                          | g | AgNO <sub>3</sub> der spektral blau sensibilisierten Emulsion 1 |
| 1,0                                           | g | Gelatine                                                        |
| 0,8                                           | g | Gelbkuppler Y 1                                                 |
| 0,15                                          | g | DIR-Kuppler DIR-V-3                                             |
| 0,5                                           | g | Trikresylphosphat                                               |
| 0,20                                          | g | Poly-ethylacrylat                                               |

5

| 10. Schicht (hoch-blauempfindliche Schicht) |   |                                                                 |
|---------------------------------------------|---|-----------------------------------------------------------------|
| 1,1                                         | g | AgNO <sub>3</sub> der spektral blau sensibilisierten Emulsion 4 |
| 1,0                                         | g | Gelatine                                                        |
| 0,24                                        | g | Gelbkuppler Y 1                                                 |
| 0,15                                        | g | Trikresylphosphat                                               |
| 0,20                                        | g | Poly-ethylacrylat                                               |

10

15

| 11. Schicht (Schutzschicht) |   |                   |
|-----------------------------|---|-------------------|
| 1,5                         | g | Gelatine          |
| 0,1                         | g | UV-Absorber UV 1  |
| 0,2                         | g | UV-Absorber UV 2  |
| 0,02                        | g | Trikresylphosphat |
| 0,02                        | g | Dibutylphthalat   |

20

| 12. Schicht (Schutzschicht) |   |                                                                                                      |
|-----------------------------|---|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,5                         | g | AgNO <sub>3</sub> einer Mikrat-Ag(Br,I)-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,07 µm, 0,5 Mol-% Iodid |
| 1,2                         | g | Gelatine                                                                                             |
| 0,4                         | g | Härtungsmittel                                                                                       |
| 1,0                         | g | Formaldehydfänger                                                                                    |
| 0,25                        | g | Polymethacrylat-Teilchen mit mittlerem Durchmesser 1,5 µm                                            |

30

Schichtaufbau 1 B:

wie Schichtaufbau 1 A, jedoch:

35

in der 3. Schicht:

0,08 g DIR-31 statt 0,05 g DIR-V-1

in der 6. Schicht:

40

0,11 g DIR-28 statt 0,08 g DIR-V-2

in der 9. Schicht:

45

0,17 g DIR-28 statt 0,15 g DIR-V-3

Bei diesem Schichtaufbau 1 B wurden die DIR-Kupplermengen in den einzelnen Schichten so angepaßt, daß sich bei Weißbelichtung die gleichen Farbgradationen ergaben wie beim Schichtaufbau 1 A.

50

Schichtaufbau 1 C:

wie Schichtaufbau 1 A, jedoch:

55

in der 3. Schicht:

0,9 g AgNO<sub>3</sub> der spektral rot sensibilisierten Emulsion 2 und  
2,1 g AgNO<sub>3</sub> der spektral rot sensibilisierten Emulsion 3  
statt 3,0 g AgNO<sub>3</sub> der Emulsion 1

in der 6. Schicht:

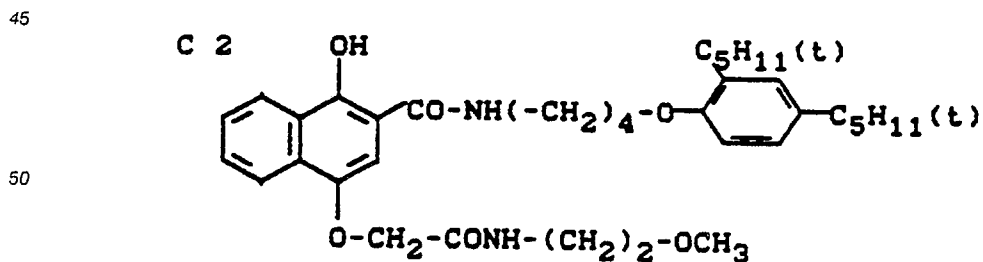
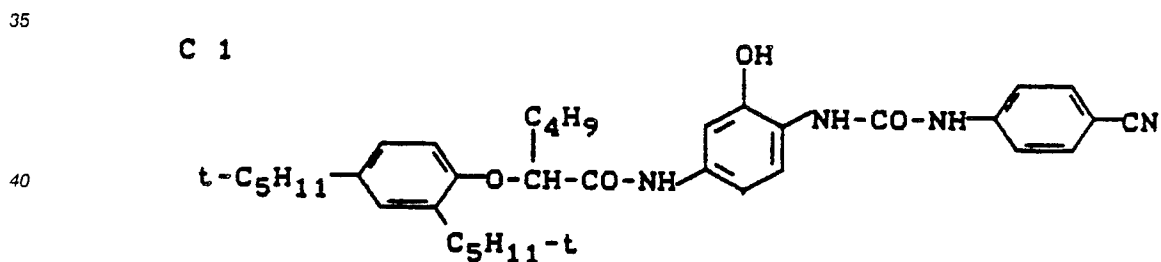
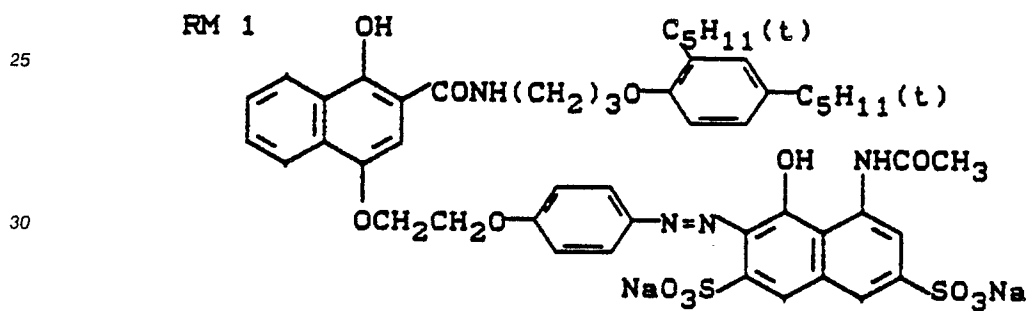
0,6 g AgNO<sub>3</sub> der spektral grün sensibilisierten Emulsion 2 und  
 1,6 g AgNO<sub>3</sub> der spektral grün sensibilisierten Emulsion 3  
 5 statt 2,2 g AgNO<sub>3</sub> der Emulsion 1

in der 9. Schicht:

0,2 g AgNO<sub>3</sub> der spektral blau sensibilisierten Emulsion 2 und  
 10 0,45 g AgNO<sub>3</sub> der spektral blau sensibilisierten Emulsion 3  
 statt 0,65 g AgNO<sub>3</sub> der Emulsion 1

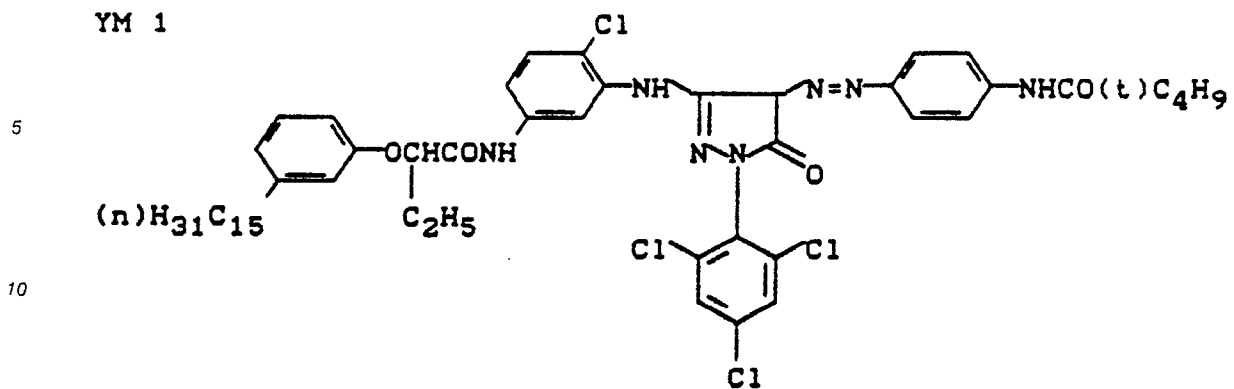
Schichtaufbau 1 D:

15 Wie Schichtaufbau 1 A, jedoch  
 mit den DIR-Kupplern wie Schichtaufbau 1 B und den Emulsionen wie Schichtaufbau 1 C.  
 Schichtaufbau 1 D ist als einziger erfindungsgemäß.

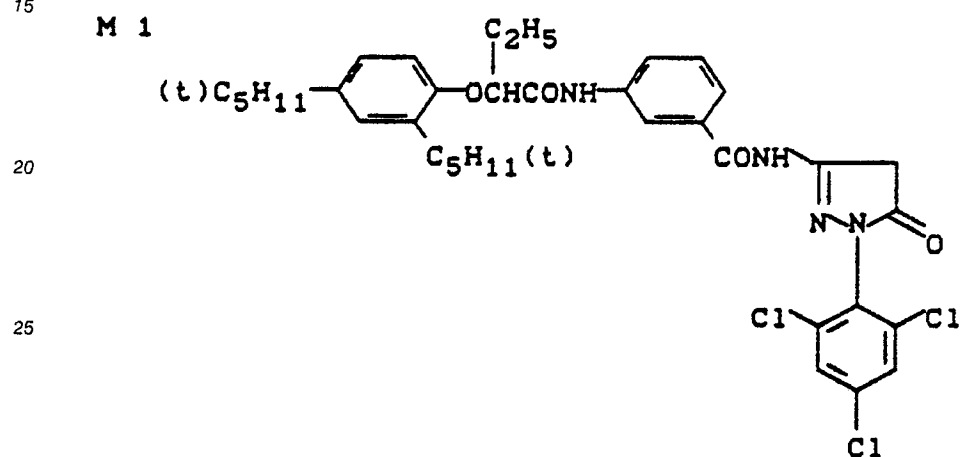
Im Beispiel 1 verwendete Verbindungen:

55

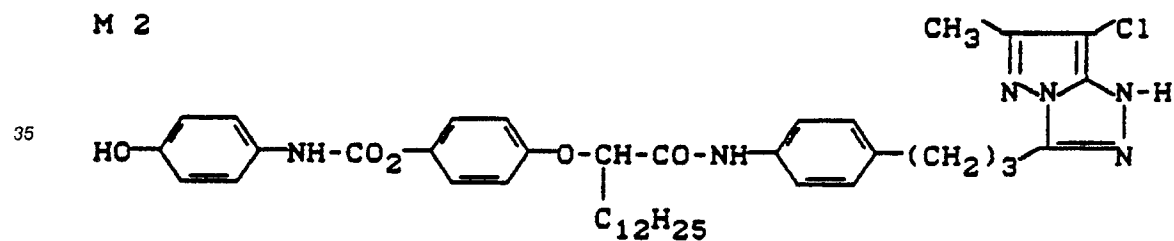
YM 1



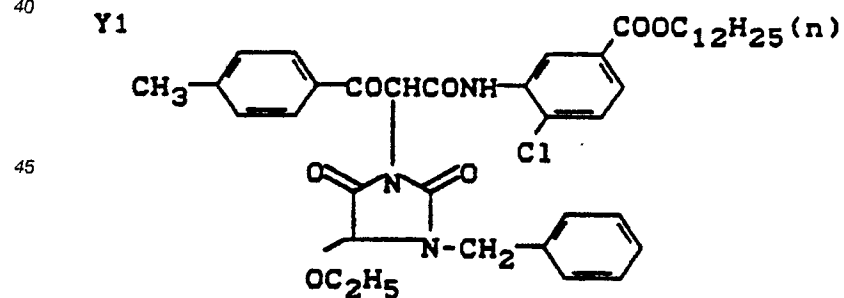
M 1



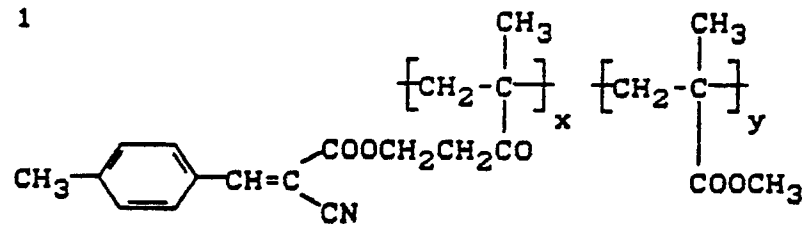
M 2



Y1

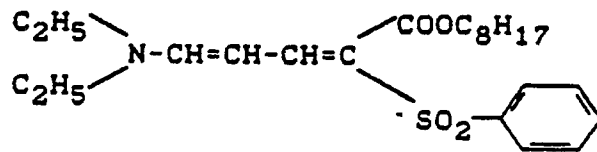


UV 1

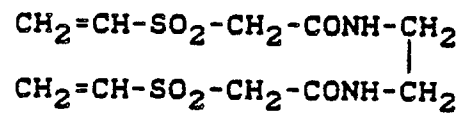


Gewichtsverhältnis  
x : y = 7 : 3

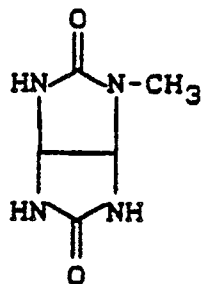
UV 2



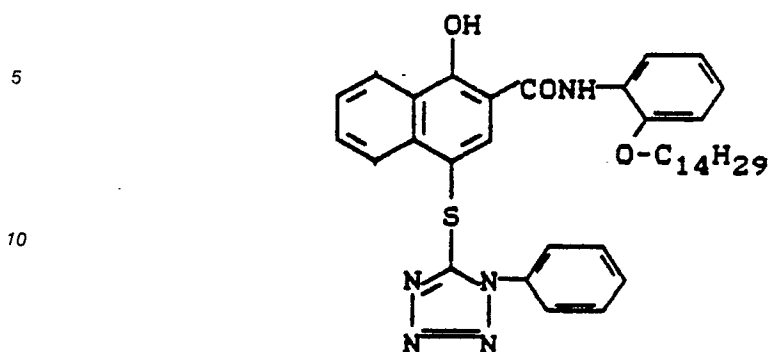
Härtungsmittel



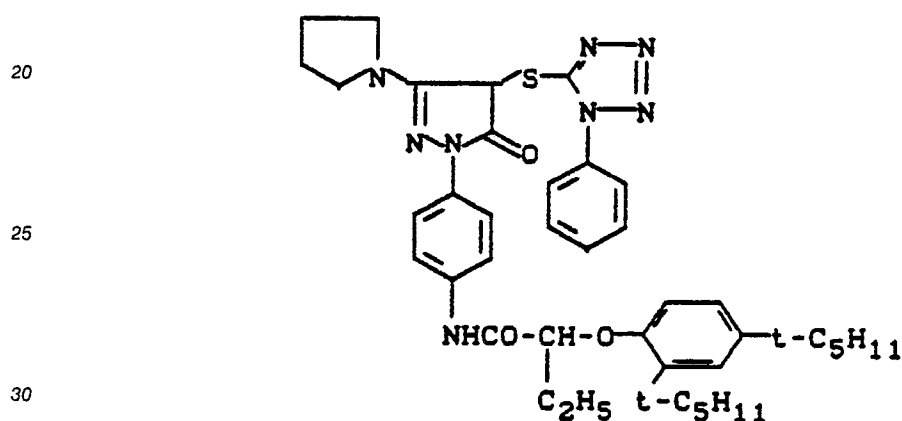
Formaldehydfänger



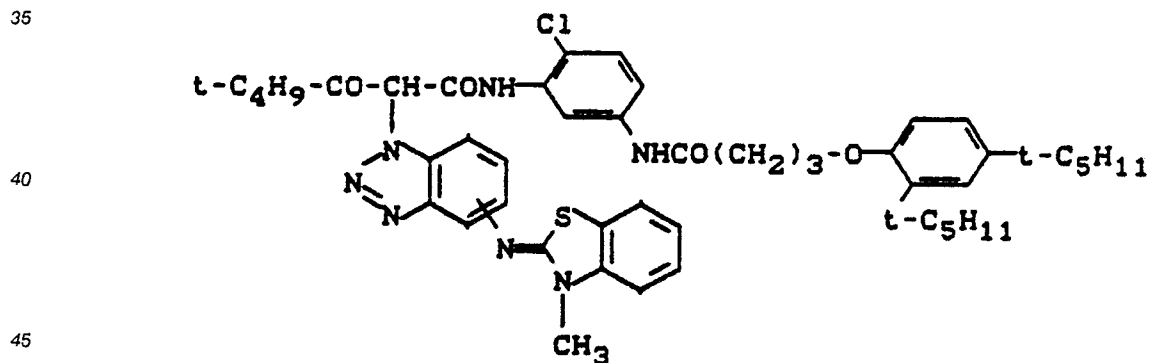
## DIR-V-1 (0,20)



## DIR-V-2 (0,20)



## DIR-V-3 (0,30)



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

Außerdem wurde an den vier Schichtaufbauten 1 A - 1 D die Schärfe mit Hilfe der Modulations-Transferfunktion (MTF) bestimmt. Die Methode ist bei T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4. Aufl., Macmillan Publ. Co. Inc. New York/London (1977) S. 605, beschrieben.

In Tabelle 1 sind diejenigen Ortsfrequenzen (in Linienpaare/mm) eingetragen, bei denen MTF einen Wert von 50 % hat. Schichtaufbau 1 D mit den höchsten MTF-Werten liefert somit die höchsten Bildschärfen.

Auch der die Farbqualität verbessernde Interimage-Effekt von Blaugrün und Purpur wird durch die erfindungsgemäße Kombination (1 D) erhöht. Als Interimage-Effekt ist in Tabelle 1 eingetragen, um wieviel Prozent Purpurgradation und Blaugrüngradation bei Grünbelichtung bzw. Rotbelichtung größer ist als bei Weißbelichtung an derjenigen Stelle der Farbdichtekurve, wo die bei Weißbelichtung erhaltene Farbdichte 1,0 über Schleier beträgt.

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

Tabelle 1

| Schicht-Aufbau | Kanteneffekt bei Makrodichte = 1,0 (über Schleier) |        | Linien/mm, bei denen MTF = 50 % MTF = 50 % |        | IIE (%)  |        |
|----------------|----------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------|--------|----------|--------|
|                | Blaugrün                                           | Purpur | Blaugrün                                   | Purpur | Blaugrün | Purpur |
| 1 A            | 0,23                                               | 0,19   | 19                                         | 33     | 20       | 10     |
| 1 B            | 0,25                                               | 0,22   | 24                                         | 35     | 34       | 11     |
| 1 C            | 0,60                                               | 0,48   | 29                                         | 48     | 42       | 38     |
| 1 D            | 0,65                                               | 0,54   | 33                                         | 50     | 44       | 40     |

## Beispiel 2

Schichtträger, Mengenangaben und Stabilisierung der Emulsionen entsprechen Beispiel 1.

## Schichtaufbau 2 A:

### 1. Schicht (Antihaloschicht)

Wie bei Beispiel 1

### 2. Schicht (Mikrat-Zwischenschicht)

Wie bei Beispiel 1

| 3. Schicht (niedrig-roteempfindliche Schicht) |   |                                                                |
|-----------------------------------------------|---|----------------------------------------------------------------|
| 2,6                                           | g | AgNO <sub>3</sub> der spektral rot sensibilisierten Emulsion 1 |
| 1,8                                           | g | Gelatine                                                       |
| 0,3                                           | g | Blaugrünkuppler C 3                                            |
| 0,2                                           | g | Blaugrünkuppler C 4                                            |
| 0,04                                          | g | DIR-Kuppler DIR-V-1                                            |
| 0,06                                          | g | Rotmaskenkuppler RM 1                                          |
| 0,25                                          | g | Trikresylphosphat                                              |
| 0,25                                          | g | Dibutylphthalat                                                |

5

| 4. Schicht (Trennschicht) |   |                                |
|---------------------------|---|--------------------------------|
| 0,75                      | g | Gelatine                       |
| 0,06                      | g | 2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon |
| 0,04                      | g | Trikresylphosphat              |
| 0,01                      | g | Dibutylphthalat                |

10

| 5. Schicht (niedrig-grünempfindliche Schicht) |   |                                                                 |
|-----------------------------------------------|---|-----------------------------------------------------------------|
| 2,0                                           | g | AgNO <sub>3</sub> der spektral grün sensibilisierten Emulsion 1 |
| 1,8                                           | g | Gelatine                                                        |
| 0,40                                          | g | Purpurkuppler M 3                                               |
| 0,18                                          | g | Gelbmaskenkuppler YM 1                                          |
| 0,03                                          | g | DIR-Kuppler DIR-V-2                                             |
| 0,60                                          | g | Trikresylphosphat                                               |

15

20

| 6. Schicht (Gelbfilterschicht) |   |                                                                                   |
|--------------------------------|---|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 0,02                           | g | gelbes kolloidales Silber, passiviert durch 6 mg 1-Phenyl-S-mercaptotetrazol/g Ag |
| 0,8                            | g | Gelatine                                                                          |
| 0,15                           | g | 2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon                                                    |
| 0,2                            | g | Trikresylphosphat                                                                 |

25

30

| 7. Schicht (niedrig-blauempfindliche Schicht) |   |                                               |
|-----------------------------------------------|---|-----------------------------------------------|
| 0,60                                          | g | der spektral blau sensibilisierten Emulsion 1 |
| 1,80                                          | g | Gelatine                                      |
| 0,90                                          | g | Gelbkuppler Y 2                               |
| 0,10                                          | g | DIR-Kuppler DIR-V-3                           |
| 0,25                                          | g | Trikresylphosphat                             |
| 0,65                                          | g | Poly-ethylacrylat                             |

35

40 8. Schicht (Trennschicht)

wie 4. Schicht

45

| 9. Schicht (hoch-rotempfindliche Schicht) |   |                                                                |
|-------------------------------------------|---|----------------------------------------------------------------|
| 2,0                                       | g | AgNO <sub>3</sub> der spektral rot sensibilisierten Emulsion 5 |
| 1,8                                       | g | Gelatine                                                       |
| 0,18                                      | g | Blaugrünkuppler C 5                                            |
| 0,03                                      | g | Rotmaskenkuppler RM 1                                          |
| 0,01                                      | g | DIR-Kuppler DIR-V-4                                            |
| 0,1                                       | g | Trikresylphosphat                                              |

50

55

10. Schicht (Trennschicht)

wie 4. Schicht

## 11. Schicht (hoch-grünempfindliche Schicht)

|      |   |                                                                 |
|------|---|-----------------------------------------------------------------|
| 2,0  | g | AgNO <sub>3</sub> der spektral grün sensibilisierten Emulsion 5 |
| 1,4  | g | Gelatine                                                        |
| 0,16 | g | Purpurkuppler M 4                                               |
| 0,01 | g | DIR-Kuppler DIR-V-4                                             |
| 0,04 | g | Gelbmaskenkuppler YM 1                                          |
| 0,20 | g | Trikresylphosphat                                               |

## 12. Schicht (Gelbfilterschicht)

wie 6. Schicht

## 13. Schicht (hoch-blauempfindliche Schicht)

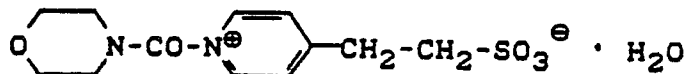
|      |   |                                                                 |
|------|---|-----------------------------------------------------------------|
| 1,0  | g | AgNO <sub>3</sub> der spektral blau sensibilisierten Emulsion 4 |
| 1,2  | g | Gelatine                                                        |
| 0,12 | g | Gelbkuppler Y 3                                                 |
| 0,02 | g | DIR-Kuppler DIR-V-2                                             |
| 0,3  | g | Trikresylphosphat                                               |

## 14. Schicht (Schutzschicht)

|      |   |                                                                                                     |
|------|---|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,5  | g | AgNO <sub>3</sub> einer Mikrat-Ag (Br,I)-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,06 µm, 2 Mol-% Iodid |
| 1,0  | g | Gelatine                                                                                            |
| 0,60 | g | Formaldehydfänger wie Beispiel 1                                                                    |
| 0,20 | g | UV-Absorbergemisch gemäß Beispiel 1                                                                 |
| 0,20 | g | Dibutylphthalat                                                                                     |

## 15. Schicht (Härtungsschicht)

1,5 g Gelatine und 0,7 g Härtungsmittel der Formel

Schichtaufbau 2 B

wie Schichtaufbau 2 A, jedoch:

in der 3. Schicht:0,6 g DIR-31  
statt 0,4 g DIR-V-1in der 5. Schicht:

0,037 g DIR-28  
statt 0,03 g DIR-V-2

in der 7. Schicht:

5

0,12 g DIR-28  
statt 0,1 g DIR-V-3

in der 9. Schicht:

10

0,03 g DIR-27  
statt 0,01 g DIR-V-4

in der 11. Schicht:

15

0,03 g DIR-27  
statt 0,01 g DIR-V-4

in der 13. Schicht:

20

0,06 g DIR-27  
statt 0,02 g DIR-V-4

Bei Schichtaufbau 2 B wurden die DIR-Kuppler-Mengen so angepaßt, daß sich bei Weißbelichtung die gleichen Farbgradationen ergaben wie beim Schichtaufbau 2 A.

25

Schichtaufbau 2 C

sie Schichtaufbau 2 A, jedoch:

30

in der 3. Schicht:

0,6 g AgNO<sub>3</sub> der spektral rot sensibilisierten Emulsion 2 und  
35 2,0 g AgNO<sub>3</sub> der spektral rot sensibilisierten Emulsion 3  
statt 2,6 g AgNO<sub>3</sub> der Emulsion 1

in der 5. Schicht:

40 0,5 g AgNO<sub>3</sub> der spektral grün sensibilisierten Emulsion 2 und  
1,5 g AgNO<sub>3</sub> der spektral grün sensibilisierten Emulsion 3  
statt 2,0 g AgNO<sub>3</sub> der Emulsion 1

in der 7. Schicht:

45

0,2 g AgNO<sub>3</sub> der spektral blau sensibilisierten Emulsion 2 und  
0,4 g AgNO<sub>3</sub> der spektral blau sensibilisierten Emulsion 3  
statt 0,6 g AgNO<sub>3</sub> der Emulsion 1

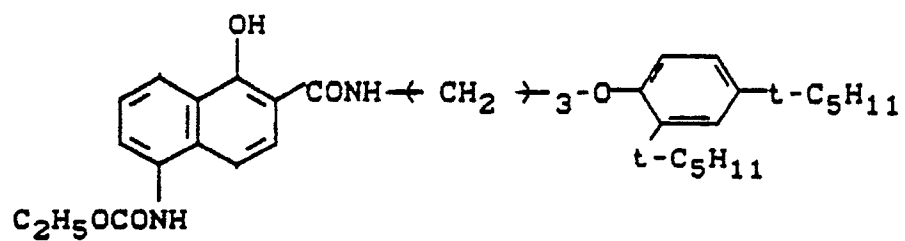
50 Schichtaufbau 2 D (erfindungsgemäß)

wie Schichtaufbau 2 A, jedoch  
mit den DIR-Kupplern wie Schichtaufbau 2 B und  
mit den Emulsionen wie Schichtaufbau 2 C

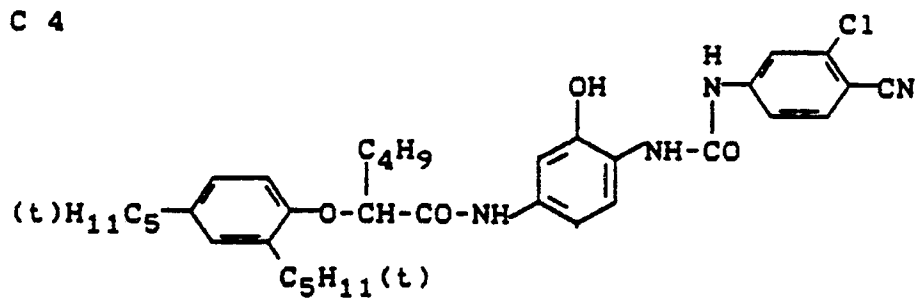
55

Im Beispiel 2 verwendete Verbindungen soweit nicht in Beispiel 1 beschrieben:

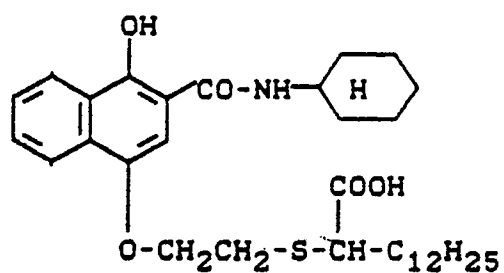
C 3



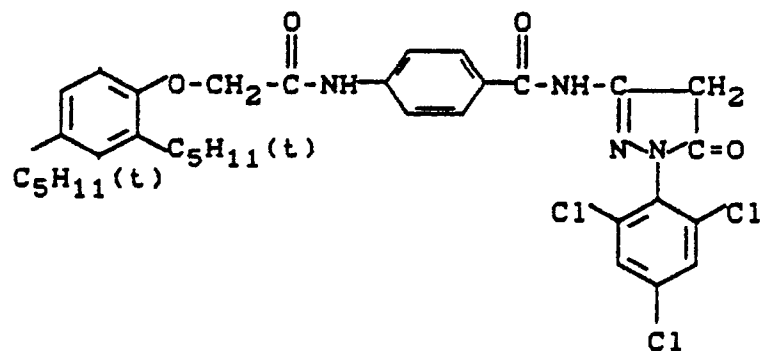
C 4



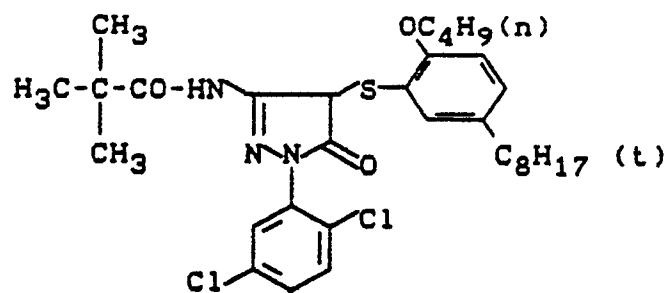
C 5



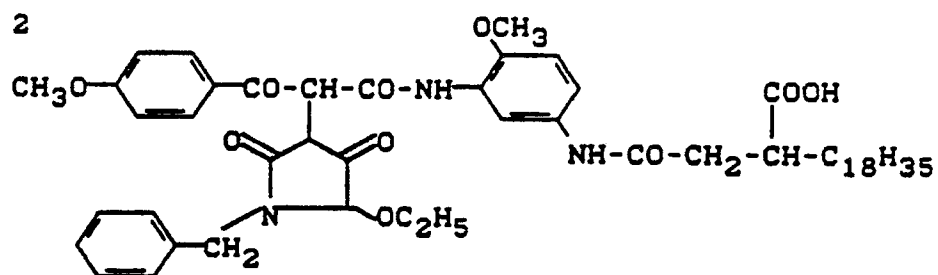
**M 3**

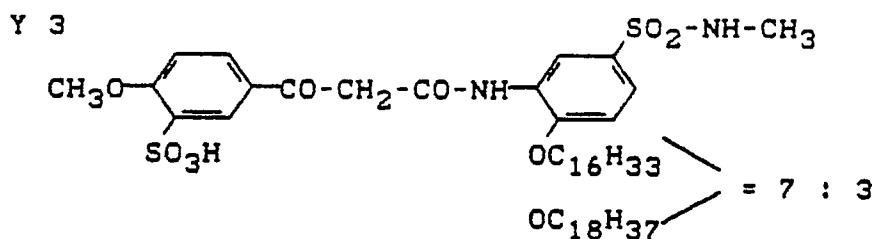


**M 4**

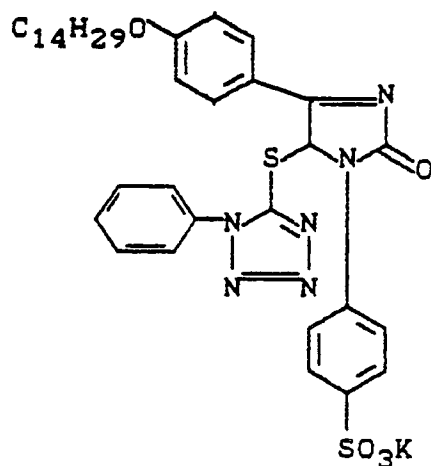


**Y 2**





DIR-V-4 (0,20



An den vier Schichtaufbauten 2 A bis 2 D wurden die Größe der Kanteneffekte, die Modulations-Transferfunktionen und die Interimage-Effekte in der gleichen Weise wie bei Beispiel 1 bestimmt. Die Zahlenwerte sind in Tabelle 2 eingetragen.

Tabelle 2

| Schicht-Aufbau | Kanteneffekt bei Makrodichte = 1,0 (über Schleier) |        | Linien/mm, bei denen MTF = 50 % MTF = 50 % |        | IIE (%)  |        |
|----------------|----------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------|--------|----------|--------|
|                | Blaugrün                                           | Purpur | Blaugrün                                   | Purpur | Blaugrün | Purpur |
| 2 A            | 0,32                                               | 0,30   | 22                                         | 37     | 24       | 15     |
| 2 B            | 0,44                                               | 0,34   | 28                                         | 39     | 34       | 20     |
| 2 C            | 0,58                                               | 0,50   | 30                                         | 42     | 48       | 40     |
| 2 D            | 0,68                                               | 0,62   | 38                                         | 54     | 62       | 55     |

### Ansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit 1. wenigstens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, die im wesentlichen Silberhalogenidkörner enthält, die

a) von der Kornoberfläche zum Kornzentrum hin wenigstens 3 Zonen unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung enthalten, wobei der lokale Iodidgehalt an wenigstens einer Stelle, die nicht an der Oberfläche und nicht im Zentrum liegt, ein Maximum annimmt, wobei

b) die Differenz zwischen dem Iodidgehalt der Zone mit dem höchsten Iodidgehalt und dem Iodidgehalt der weiter vom Kornzentrum entfernten Zone mit dem niedrigsten Iodidgehalt mindestens 6 Mol-% beträgt,

c) der Anteil (in Mol-% Silberhalogenid) der Zonen, in denen der Iodidgehalt ein Maximum annimmt, 2 bis 70 beträgt,

und 2. wenigstens einer dieser Emulsionsschicht zugeordneten DIR-Verbindung, deren Inhibitor eine Diffusibilität von mindestens 0,4 aufweist.

2. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die DIR-Verbindungen der Formel

A - (L)<sub>n</sub> - B

entsprechen, worin

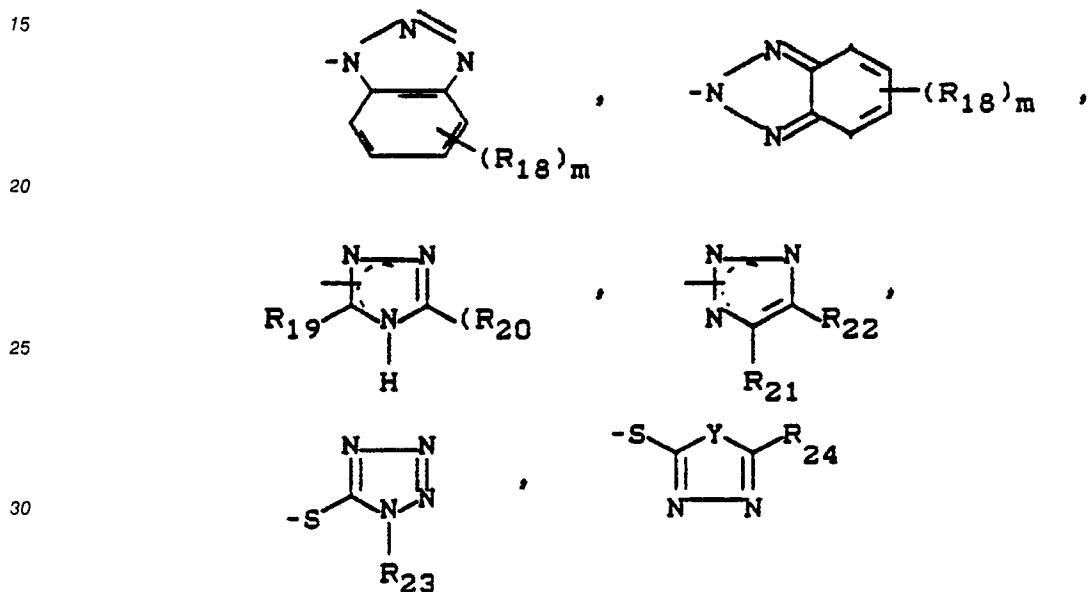
- 5 A den Rest einer Verbindung, die bei Reaktion mit dem Oxidationsprodukt des Farbentwicklers die Gruppe -(L)<sub>n</sub>-B in Freiheit setzt, insbesondere den Rest eines Kupplers, der bei Kupplung den Rest -(L)<sub>n</sub>-B in Freiheit setzt,

B den Rest eines Entwicklungsinhibitors, der aus der Gruppe -(L)<sub>n</sub>-B freigesetzt wird,

L ein zweiwertiges Bindeglied, das nach Lösen der Bindung A-L fähig ist, die Bindung L-B zu lösen und

- 10 n 0 oder 1 bedeuten.

3. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß B den Formeln:



- 35 entspricht, wobei

Y O, S oder NR<sub>6</sub> und

R<sub>18</sub> H, einen unsubstituierten oder substituierten, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, Halogen, -NHCOR<sub>31</sub>, -OR<sub>31</sub>,

40



- 45 R<sub>19</sub> H, Halogen, einen unsubstituierten oder substituierten, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, -SR<sub>31</sub>, -S-Aryl, -S-Hetaryl,

R<sub>20</sub> einen unsubstituierten oder substituierten, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, -SR<sub>31</sub>, Aryl oder Hetaryl,

- 50 R<sub>21</sub> Wasserstoff, einen unsubstituierten oder substituierten, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest oder einen Arylrest,

R<sub>22</sub> einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, -SR<sub>31</sub>, -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOR<sub>32</sub>,

- 55 R<sub>23</sub> einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest oder eine unsubstituierte oder durch Hydroxy, Amino, Sulfamoyl, Carboxy oder Methoxycarbonyl substituierte Phenylgruppe,

R<sub>24</sub> einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, Aryl, Hetaryl, -SR<sub>31</sub> oder eine Acylaminogruppe,

R<sub>25</sub> H, einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen

Rest, Aryl, eine Acylaminogruppe oder eine Benzylidenaminogruppe,

$B_3$  eine substituierten oder unsubstituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest,

$R_{32}$  einen substituierten oder unsubstituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest oder einen gegebenenfalls substituierten Arylrest

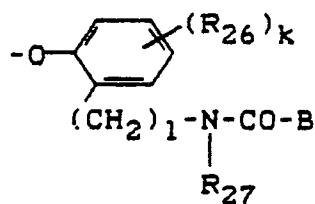
5 Y O, S oder  $NR_{25}$ ,

m 1 oder 2 und

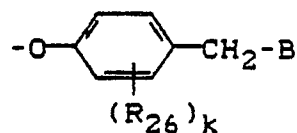
n 1 bis 4 bedeuten.

4. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß -L-B den Formeln:

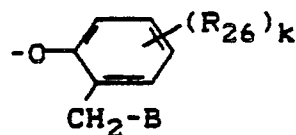
10



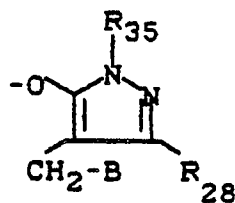
15



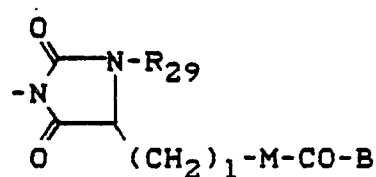
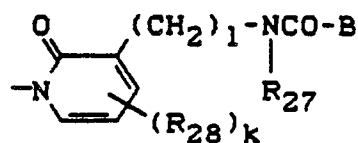
20



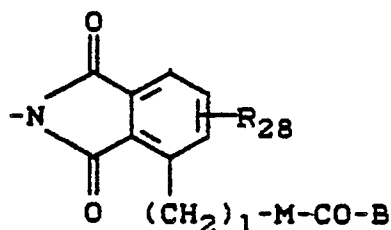
25



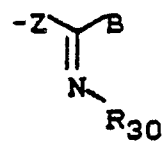
30



35



40



45 entspricht,

worin

k 1 oder 2

l 0, 1 oder 2,

46  $R_{26}$  Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, Nitro, Cyan, Alkylthio, Acylamino, Sulfamoyl, Alkoxy-carbonyl-amino oder Amino,

47  $R_{27}$  Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Aralkyl,

48  $R_{28}$  Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aralkyl, Alkoxy, Anilino, Acylamino, Ureido, Cyan, Sulfonamido, Aryl oder Carboxy,

49  $R_{29}$  Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl oder Aryl,

50 M -O- oder



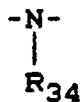
5

R<sub>30</sub> Alkyl, Aralkyl, Aryl, Acyl, Hetaryl, Acylamino, -OR<sub>33</sub> oder -PO(OR<sub>33</sub>)<sub>2</sub>

R<sub>33</sub> Alkyl, Aryl oder Hetaryl,

Z -O-, -S- oder

10



15

R<sub>34</sub> Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl und

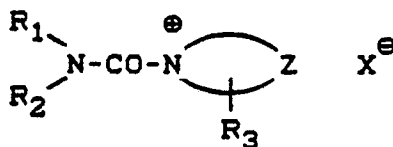
R<sub>35</sub> Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeuten.

5. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem Soforthärter gehärtet ist.

20

6. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Soforthärter der allgemeinen Formel

25



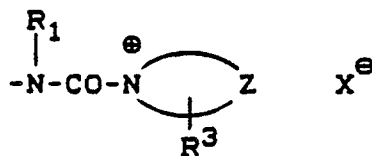
30

entspricht worin

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

R<sub>2</sub> die gleiche Bedeutung wie R<sub>1</sub> hat oder Alkylen, Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel

35



40

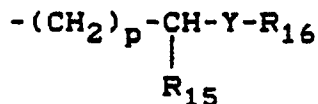
verknüpft ist, oder

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

45

R<sub>3</sub> für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, -NR<sub>4</sub>-COR<sub>5</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CONR<sub>13</sub>R<sub>14</sub> oder

50



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

55

R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, und R<sub>19</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

R<sub>5</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>,

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

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

$R_1$ : C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

$R_2$ : Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

$R_3$ : Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

$R_6$ : Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, COR<sub>18</sub> oder CONHR<sub>19</sub>,

5 m eine Zahl 1 bis 3

n eine Zahl 0 bis 3

p eine Zahl 2 bis 3 und

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

$R_3$  und  $R_{14}$  gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen  
10 Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome darstellen,  
wobei der Ring z.B. durch C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

Z die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und

$X^\ominus$  ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül  
15 verknüpft ist.

7. Farbfotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es

a) 2-Äquivalentgelbkuppler vom Benzoylacetanilidtyp oder Pivaloylacetanilidtyp,

b) Purpurkuppler vom Pyrazoloazotyp oder Acylaminopyrazolotyp,

c) Blaugrünkuppler vom 2-Ureidophenoltyp oder 1,5-Aminonaphtholtyp und

20 d) Rotmaskenkuppler aus einem Blaugrünkuppler und einem über Sauerstoff und gegebenenfalls ein  
Bindeglied in der Kupplungsstelle gebundenen Farbstoff mit einer Absorption im Bereich 510 bis 590 nm  
enthält.

8. Farbfotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Zonen  
25 folgenden Anteil am Gesamtkorn haben:

a) Zone oder Zonen mit höchstem Iodidgehalt: 2 bis 70 Mol-%;

b) über der Zone oder den Zonen mit dem höchsten Iodidgehalt angeordnete Zone oder Zonen: 10  
bis 60 Mol-%;

c) unter der Zone oder den Zonen mit dem höchsten Iodidgehalt angeordnete Zone oder Zonen: 6  
30 bis 60 Mol-%.

9. Farbfotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenide der  
Bruttoformel  $AgCl_xBr_yI_z$  entsprechen, wobei

x = 0 bis 0,30

35 y = 0,60 bis 0,994

z = 0,006 bis 0,18.

40

45

50

55