

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **89118476.4**

51 Int. Cl.⁵: **G03C 1/005 , G03C 1/815 ,
G03C 7/388**

22 Anmeldetag: **05.10.89**

30 Priorität: **18.10.88 DE 3835467**

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.04.90 Patentblatt 90/16

D-5090 Leverkusen 1(DE)

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

72 Erfinder: **Liebe, Werner, Dr.**
Am Thelenhof 28

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Sobel, Johannes, Dr.**
Willi-Baumeister-Strasse 9

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Nittel, Fritz, Dr.**

Emil-Nolde-Strasse 76

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Mäder, Helmut, Dr.**

Theodor-Storm-Weg 1

D-5068 Odenthal(DE)

54 **Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial.**

57 Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger, mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens einer einen bei Raumtemperatur festen UV-Absorber enthaltenden Schicht, deren UV-Absorber in einem Ölbildner gelöst und die Lösung in der Schicht emulgiert ist, zeichnet sich durch höhere Farbdichten aus, wenn als Ölbildner mindestens eine bei Raumtemperatur flüssige organische Verbindung verwendet wird, die folgende Bedingungen erfüllt:

- a) sie ist gesättigt,
- b) sie enthält wenigstens eine Ester- oder Amidgruppe,
- c) sie ist elektrisch neutral,
- d) ihre Kohlenstoffzahl beträgt 14 bis 40.

EP 0 363 820 A2

Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial, insbesondere eines mit reflektierender Unterlage, das höhere Farbdichten liefert.

Aus EP-A-0 243 199 sind farbfotografische Materialien bekannt, insbesondere Colornegativpapier, die in wenigstens einer lichtempfindlichen Schicht ein Silberhalogenid mit wenigstens 80 Mol-% Chlorid enthalten, die eine Schicht mit einem UV-Licht absorbierenden Mittel, das bei Raumtemperatur flüssig ist, aufweisen und die mit einem Vinylsulfonhärter gehärtet sind. Mit diesem Colornegativpapier können im sogenannten Kurzzeitprozeß, bei dem die Entwicklungszeit 45 Sekunden beträgt, Coloraufsichtsbilder hergestellt werden. Das Material zeichnet sich durch verringerte Druckdesensibilisierung aus, liefert aber noch keine wirklich befriedigenden Maximaldichten, obgleich es gegenüber Materialien, die bei Raumtemperatur feste UV-Absorber enthalten, vorteilhaft ist.

Aus EP-A-0 271 005 ist ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit verbesserter Bildqualität bekannt, das einerseits bestimmte Blaugrünkuppler und andererseits eine Schicht mit einem UV-Absorber erfordert, wobei dieser wenigstens zu 30 Gew.-% aus einem bei Raumtemperatur flüssigen UV-Absorber besteht und zudem ein Lösungsmittel (Ölbildner) mit einer Dielektrizitätskonstanten (DK) von 6,0 benötigt.

Abgesehen davon, daß bisher übliche und bewährte, bei Raumtemperatur feste UV-Absorber nur noch in kleinen Anteilen eingesetzt werden können, leidet das Material an unbefriedigenden Maximaldichten.

Aufgabe der Erfindung war es daher, Mittel zu finden, die einen befriedigenden Schutz vor UV-Licht unter Benutzung bei Raumtemperatur fester UV-Absorber bieten und dennoch hohe Farbdichten liefern.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich diese Aufgabe dadurch lösen läßt, daß man die bei Raumtemperatur festen, UV-Licht absorbierenden Verbindungen in speziellen Ölbildnern gelöst verwendet.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger, vorzugsweise einem reflektierenden Träger, mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens einer ein UV-Licht absorbierendes, bei Raumtemperatur festes Mittel enthaltenden Schicht, deren UV-Absorber in einem Ölbildner gelöst und die Lösung in der Schicht emulgiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß als Ölbildner mindestens eine bei Raumtemperatur flüssige, organische Verbindung verwendet wird, die folgende Bedingungen erfüllt:

- a) sie ist gesättigt,
- b) sie enthält wenigstens eine Ester- oder Amidgruppe,
- c) sie ist elektrisch neutral,
- d) ihre Kohlenstoffzahl beträgt 14 bis 40.

Der Ölbildner kann als zusätzliche funktionelle Gruppen Halogenatome, Ethergruppen und weitere Estergruppen enthalten und weist vorzugsweise darüber hinaus keine weiteren funktionellen Gruppen auf. Die gesättigten Reste sind insbesondere aliphatische und cycloaliphatische Reste. Die Kohlenstoffzahl der Ölbildner beträgt vorzugsweise 18 bis 28.

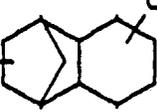
Besonders vorteilhaft sind Monocarbonsäureester, Dicarbonsäureester und mit Monocarbonsäuren zweifach veresterte Dirole, die als weitere funktionelle Gruppen ausschließlich bis zu 10 Halogenatome und/oder bis zu 4 Ethergruppen aufweisen.

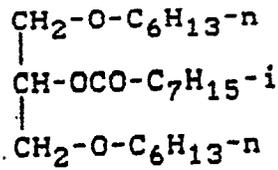
Die Siedepunkte der Ölbildner sollen insbesondere $> 150^{\circ}\text{C}$ sein.

Beispiele für derartige Ölbildner sind:

45

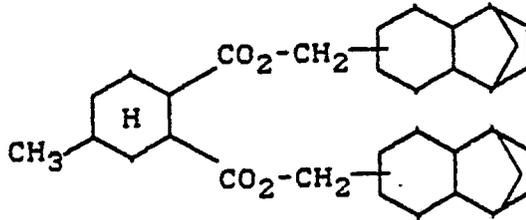
50

- 5
- $C_{13}H_{27}-COO-CH \begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \searrow CH_2OCH_3 \end{matrix}$ OL 1
- 10
- $C_{11}H_{23}-CON(C_2H_5)_2$ OL 2
- $C_{15}H_{31}-CON(C_2H_5)_2$ OL 3
- 15
- $CH_3-(CH_2)_3-CH(C_2H_5)COOCH_2-$  $-CH_2OCO(C_2H_5)CH-(CH_2)_3-CH_3$ OL 4
- 20
-  CO_2-CH_2-  CH_2-CO_2-  OL 5
- 25
- $i-C_7H_{15}-CO_2-CH_2-$  $CH_2-CO_2-i-C_7H_{15}$ OL 6
- 30
- $CHFC1-CF_2-CO_2-CH_2-$  $CH_2-CO_2-CF_2-CHC1F$ OL 7
- 35
- $n-C_3F_7-CO_2-CH_2-$  $CH_2-CO_2-C_3F_7-n$ OL 8
- 40
- 45
- $CH_2-O-C_8H_{17}-n$
 $|$
 $CH-O-CO-C_7H_{15}-i$
 $|$
 $CH_2-O-C_8H_{17}-n$ OL 9
- 50
- 55



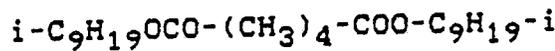
OL 10

5



OL 11

10



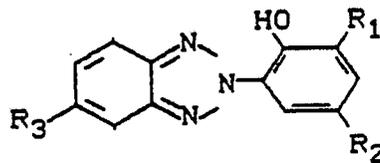
OL 12

15

Die erfindungsgemäßen Ölbildner können auch mit den üblichen Ölbildnern, z.B. Phthalsäure-, Phosphorsäure-, Zitronensäure- und Benzoesäureestern abgemischt werden, wobei die Abmischung mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% der erfindungsgemäßen Ölbildner enthalten soll.

20

Bevorzugte, bei Raumtemperatur feste UV-Absorber entsprechen der Formel



25

30

worin

R₁ und R₂ Alkyl, Aryl, Alkoxy oder Aryloxy und

R₃ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Alkenyl, Nitro oder Hydroxy bedeuten.

35

Ihr Schmelzpunkt ist höher als 30 °C, vorzugsweise höher als 50 °C. Die Alkyl- und Alkoxygruppen haben insbesondere 1 bis 20 C-Atome und können z.B. durch Chlor, Brom, Methoxy oder Phenyl substituiert sein. Die Alkenylgruppen haben insbesondere 2 bis 10 C-Atome, Aryl- und Aryloxygruppen weisen 6 bis 10 Ringkohlenstoffatome auf und können auch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor oder Brom substituiert sein.

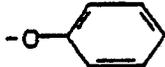
40

Geeignete UV-Absorber sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

45

50

55

	R ₁	R ₂	R ₃
5	UV-1	-H	-H
	UV-2	-H	-CH ₃
	UV-3	-H	-C ₄ H ₉ (t)
10	UV-4	-C ₄ H ₉ (t)	-C ₄ H ₉ (t)
	UV-5	-C ₄ H ₉ (t)	-CH ₃
	UV-6	-C ₄ H ₉ (t)	-C ₄ H ₉ (t)
15	UV-7	-C ₅ H ₁₁ (t)	-C ₅ H ₁₁ (t)
	UV-8	-C ₄ H ₉ (t)	-C ₄ H ₉ (t)
20	UV-9	-C ₄ H ₉ (sec)	-C ₄ H ₉ (t)
	UV-10	-C ₅ H ₁₁ (t)	-C ₅ H ₁₁ (t)
	UV-11	-H	-C ₈ H ₁₇ (t)
25	UV-12	-C ₄ H ₉ (sec)	-C ₄ H ₉ (t)
	UV-13	-CH ₃	-C ₄ H ₉ (sec)
30	UV-14	-C ₅ H ₁₁ (t)	-C ₅ H ₁₁ (t)
	UV-15	-C ₅ H ₁₁ (t)	
35	UV-16	-H	-C ₁₂ H ₂₅ (n)
	UV-17	-H	-OC ₈ H ₁₇ (sec)
40	UV-18	-C ₄ H ₉ (t)	
45	UV-19	-C ₅ H ₁₁ (t)	

Ein Teil der UV-Absorber kann auch flüssig sein, macht aber vorzugsweise nicht mehr als 25 Gew.-% der Gesamtmenge an UV-Absorbern aus. Geeignete flüssige UV-Absorber sind aus EP-A-271 005 bekannt, z.B. UV-20 mit R₁ = t-C₄H₉, R₂ = -(CH₂)₂COOC₈H₁₇(n + iso), R₃ = Cl.

Die 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzotriazolverbindungen sind bekannt und beispielsweise in US 3 754 919, 4 220 711 und 4 518 686 beschrieben.

Die UV-Absorber (Gesamtmenge) werden vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 5 g/m², insbesondere 0,05 bis 2 g/m² eingesetzt, insbesondere über allen lichtempfindlichen Schichten in der vom Träger am weitesten entfernten nicht-lichtempfindlichen Schicht. Es kann aber auch von Vorteil sein, die Gesamtmenge an UV-Absorber aufzuteilen, einen Teil in der obersten, nicht-lichtempfindlichen Schutzschicht und einen Teil in einer nicht-lichtempfindlichen Zwischenschicht, insbesondere über der Purpur-

schicht oder in einer lichtempfindlichen Schicht über der Purpurschicht einzusetzen.

Das erfindungsgemäße fotografische Material enthält insbesondere mindestens eine blauempfindliche Schicht, der wenigstens ein Gelbkuppler zugeordnet ist, mindestens eine grünempfindliche Schicht, der wenigstens ein Purpurkuppler zugeordnet ist und mindestens eine rotempfindliche Schicht, der wenigstens ein Blaugrünkuppler zugeordnet ist. Vorzugsweise ist von den lichtempfindlichen Schichten die mindestens eine blauempfindliche Schicht dem Träger am nächsten und die mindestens eine rotempfindliche Schicht dem Träger am entferntesten angeordnet.

Vorzugsweise enthalten die Silberhalogenide aller lichtempfindlichen Schichten wenigstens 80 Mol-% Chlorid, insbesondere 95 bis 100 Mol-% Chlorid, 0 bis 5 Mol-% Bromid und 0 bis 1 Mol-% Iodid.

Bei dem Silberhalogenid kann es sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevorzugt wenigstens 5:1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Die Schichten können aber auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke größer als 5:1 ist, z.B. 12:1 bis 30:1.

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

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

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

Die Fällung des Silberhalogenids erfolgt bevorzugt in Gegenwart des Bindemittels, z.B. der Gelatine und kann im sauren, neutralen oder alkalischen pH-Bereich durchgeführt werden, wobei vorzugsweise Silberhalogenidkomplexbildner zusätzlich verwendet werden. Zu letzteren gehören z.B. Ammoniak, Thioether, Imidazol, Ammoniumthiocyanat oder überschüssiges Halogenid. Die Zusammenführung der wasserlöslichen Silbersalze und der Halogenide erfolgt wahlweise nacheinander nach dem single-jet- oder gleichzeitig nach dem double-jet-Verfahren oder nach beliebiger Kombination beider Verfahren.

Bevorzugt wird die Dosierung mit steigenden Zuflußraten, wobei die "kritische" Zufuhrgeschwindigkeit, bei der gerade 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 überwiegend durch Ostwaldreifung erfolgen, wobei vorzugsweise eine feinkörnige, sogenannte Lippmann-Emulsion, mit einer schwerer löslichen Emulsion gemischt und auf letzterer umgelöst wird.

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

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

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

Monomeren erhalten worden sind, sind Beispiele hierfür.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des α -Acylacetamids; geeignete Beispiele hierfür sind α -Benzoylacetanilidkuppler und α -Pivaloylacetanilidkuppler, die ebenfalls aus der Literatur bekannt sind.

Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder des Pyrazoloazols; geeignete Beispiele hierfür sind in der Literatur in großer Zahl beschrieben.

Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind solche zu rechnen, die farblos sind, als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird (Maskenkuppler), sowie Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbwentwickleroxidationsprodukten im wesentlichen farblose Produkte ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die an der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbwentwickleroxidations-

produkten in Freiheit gesetzt wird und dabei entweder direkt oder nachdem aus dem primär abgespaltenen Rest eine oder mehrere weitere Gruppen abgespalten worden sind (z.B. DE-A-27 03-145, DE-A-28 55 697, DE-A-31 05 026, DE-A-33 19 428), eine bestimmte erwünschte fotografische Wirksamkeit entfaltet, z.B. als Entwicklungsinhibitor oder -accelerator. Beispiele für solche 2-Äquivalentkuppler sind die bekannten DIR-
5 Kuppler wie auch DAR- bzw. FAR-Kuppler.

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

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

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise in DE-C-1 297 417, DE-A-24 07 569, DE-A-31 48 125, DE-A-32 17 200, DE-A-33 20 079, DE-A-33 24 932, DE-A-33 31 743, DE-A-33 40 376, EP-A-27 284, US-A-4
15 080 211 beschrieben. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden.

Die Einarbeitung der Kuppler oder anderer Verbindungen in Silberhalogenidemulsionsschichten kann in der Weise erfolgen, daß zunächst von der betreffenden Verbindung eine Lösung, eine Dispersion oder eine
20 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
25 US-A-2 322 027, US-A-2 801 170, US-A-2 801 171 und EP-A-0 043 037 beschrieben.

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

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

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

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

Jede der lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Dabei kann die rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht dem Schichtträger näher angeordnet sein als die grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und diese wiederum näher als die blauempfindliche, wobei sich zwischen grünempfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten auch eine nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befinden kann.
40

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.
45

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

50 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
55 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 Weißtöner, Abstandhalter, Formalinfänger und anderes enthalten.

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

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

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

Als reflektierender Träger kommt insbesondere beiseitig polyethylenbeschichtetes Papier in Frage.

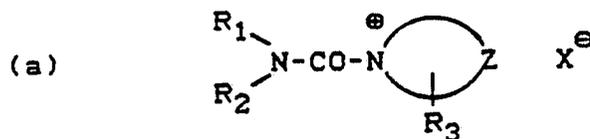
Die Schichten des fotografischen Materials können mit den üblichen Härtungsmitteln gehärtet werden. Geeignete Härtungsmittel sind z.B. Formaldehyd, Glutaraldehyd und ähnliche Aldehydverbindungen, Diacetyl, Cyclopentadion und ähnliche Ketonverbindungen, Bis-(2-chlorethylharnstoff), 2-Hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die reaktives Halogen enthalten (US-A-3 288 775, US-A-2 732 303, GB-A-974 723 und GB-A-1 167 207) Divinylsulfonverbindungen, 5-Acetyl-1,3-diacryloylhexahydro-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die eine reaktive Olefinbindung enthalten (US-A-3 635 718, US-A-3 232 763 und GB-A-994 869); N-Hydroxymethylphthalimid und andere N-Methylolverbindungen (US-A-2 732 316 und US-A-2 586 168); Isocyanate (US-A-3 103 437); Aziridinverbindungen (US-A-3 017 280 und US-A-2 983 704); Säurederivate (US-A-2 725 294 und US-A-2 725 295); Verbindungen vom Carbodiimidtyp (US-A-3 100 704); Carbamoylpyridiniumsalze (DE-A-22 25 230 und DE-A-24 39 551); Carbamoyloxypyridiniumverbindungen (DE-A-24 08 814); Verbindungen mit einer Phosphor-Halogen-Bindung (JP-A-113 929/83); N-Carbonyloximid-Verbindungen (JP-A-43353/81); N-Sulfonyloximido-Verbindungen (US-A-4 111 926), Dihydrochinolinverbindungen (US-A-4 013 468), 2-Sulfonyloxypyridiniumsalze (JP-A-110 762/81), Formamidiniumsalze (EP-A-0 162 308), Verbindungen mit zwei oder mehr N-Acyloximino-Gruppen (US-A-4 052 373), Epoxyverbindungen (US-A-3 091 537), Verbindungen vom Isoxazoltyp (US-A-3 321 313 und US-A-3 543 292); Halogencarboxyaldehyde, wie Mucoclorsäure; Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Di-chlordioxan; und anorganische Härter, wie Chromalaun und Zirkonsulfat.

Die Härtung kann in bekannter Weise dadurch bewirkt werden, daß das Härtungsmittel der Gießlösung für die zu härtende Schicht zugesetzt wird, oder dadurch, daß die zu härtende Schicht mit einer Schicht überschichtet wird, die ein diffusionsfähiges Härtungsmittel enthält.

Unter den aufgeführten Klassen gibt es langsam wirkende und schnell wirkende Härtungsmittel sowie sogenannte Soforthärter, die besonders vorteilhaft sind. Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beugß, spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Naßschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wäßrigen Verarbeitung des Films verstanden (Photogr. Sci., Eng. 8 (1964), 275; Photogr. Sci. Eng. (1972), 449).

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

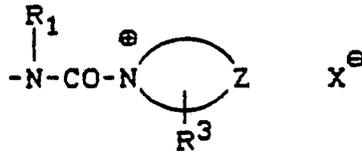
Geeignete Beispiele für Soforthärter sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formeln



worin

R₁ Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

R₂ die gleiche Bedeutung wie R₁ hat oder Alkylen, Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel

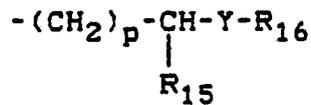


5

verknüpft ist, oder

10 R_1 und R_2 zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C_1 - C_3 -Alkyl oder Halogen substituiert sein kann, R_3 für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, $-NR_4-COR_5$, $-(CH_2)_m-NR_8R_9$, $-(CH_2)_n-CONR_{13}R_{14}$ oder

15



20

oder ein Brückenglied oder eine direkte Bindung an eine Polymerkette steht, wobei R_4 , R_6 , R_7 , R_9 , R_{14} , R_{15} , R_{17} , R_{18} , und R_{19} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, R_5 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder NR_6R_7 , R_8 $-COR_{10}$

25

R_{10} $NR_{11}R_{12}$
 R_{11} C_1 - C_4 -Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,
 R_{12} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,
 R_{13} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,
 R_{16} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, COR_{18} oder $CONHR_{19}$,

30

m eine Zahl 1 bis 3

n eine Zahl 0 bis 3

p eine Zahl 2 bis 3 und

Y O oder NR_{17} bedeuten oder

35

R_{13} und R_{14} gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome darstellen, wobei der Ring z.B. durch C_1 - C_3 -Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

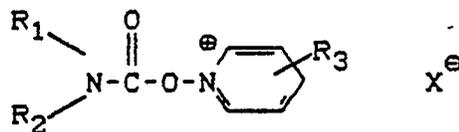
Z die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und

40

X^{\ominus} ein Anion bedeuten, das entfallen kann, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist;

(b)

45



50

worin

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

55

Es gibt diffusionsfähige Härtungsmittel, die auf alle Schichten innerhalb eines Schichtverbandes in gleicher Weise härtend wirken. Es gibt aber auch schichtbegrenzt wirkende, nicht diffundierende, niedermolekulare und hochmolekulare Härter. Mit ihnen kann man einzelnen Schichten, z.B. die Schutzschicht besonders stark vernetzen. Dies ist wichtig, wenn man die Silberhalogenid-Schicht wegen der Silberdeckkrafterhöhung wenig härtet und mit der Schutzschicht die mechanischen Eigenschaften verbessern muß (EP-A 0 114 699).

Zur Herstellung farbfotografischer Bilder wird das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungs-

material mit einer Farbentwicklerverbindung entwickelt. Als Farbentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethinfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farbentwicklerverbindungen sind aromatische mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine, wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-ethyl-N-methylsulfonyl-3-methyl-p-phenylendiamin, 1-(N-ethyl-N-hydroxyethyl-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-ethyl-N-methoxyethyl-3-methyl-p-phenylendiamin.

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

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

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

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

Anschließend folgen Wässern und Trocknen.

Beispiel 1

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

Schichtaufbau 1:

1. Schicht (Substratschicht):

0,2 g Gelatine

2. Schicht (blauempfindliche Schicht):

blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,8 μm) aus 0,63 g AgNO₃ mit

1,38 g Gelatine

0,95 g Gelbkuppler

0,29 g Trikresylphosphat (TKP)

3. Schicht (Schutzschicht)

1,1 g Gelatine

0,06 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,06 g Dibutylphthalat (DBP)

4. Schicht (grünempfindliche Schicht)

grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,6 μm) aus 0,45 g AgNO₃ mit

1,08 g Gelatine

0,45 g Purpurkuppler

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

0,04 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,24 g Diisononylphthalat

0,24 g TKP

5. Schicht (UV-Schutzschicht)

1,15 g Gelatine
 0,6 g UV-Absorber UV 12
 0,045 g 2,5-Dioctylhydrochinon

5 0,3 g TKP

6. Schicht (rotempfindliche Schicht)

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

0,75 g Gelatine

10 0,36 g Blaugrünkuppler

0,36 g TKP

7. Schicht (UV-Schutzschicht)

0,35 g Gelatine

0,15 g UV 12

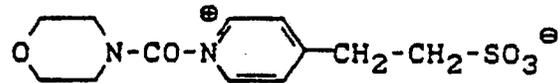
15 0,075 TKP

8. Schicht (Schutzschicht)

0,9 g Gelatine

0,3 g Härtungsmittel der Formel

20

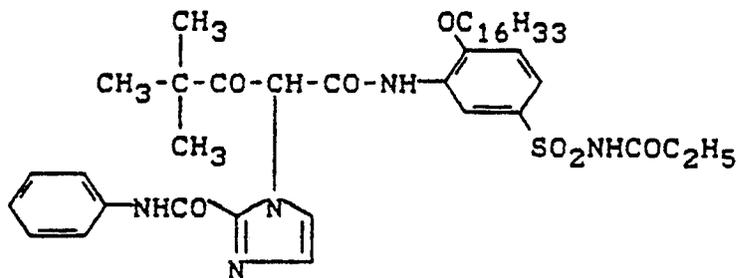


25

Als Farbkuppler wurden folgende Verbindungen verwendet:

Gelbkuppler:

30

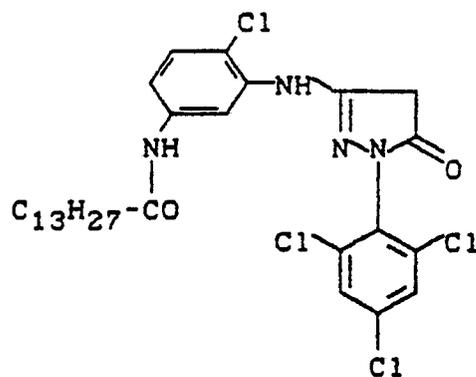


35

40

Purpurkuppler:

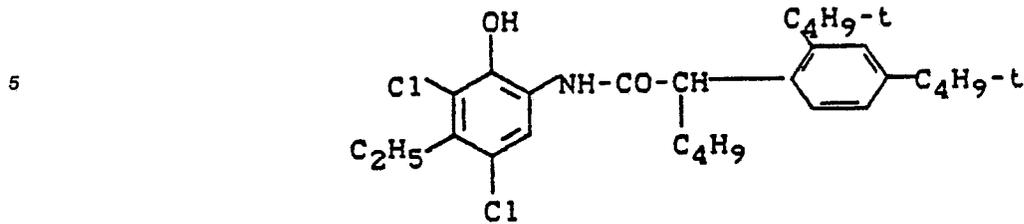
45



50

55

Blaugrünkuppler:

15 Schichtaufbau 2

In der 5. Schicht werden 0,5 g UV-Absorber UV 12 und 0,1 g UV 20 mit 0,3 g OL 12 als Ölbildner eingesetzt. In der 7. Schicht werden 0,125 g UV 12 und 0,025 g UV 20 mit 0,075 g OL 12 verwendet.

20 Schichtaufbau 3

In der 5. Schicht werden 0,6 g UV 12 mit 0,25 g OL 5 und 0,05 g Dibutylphthalat DBP als tilbildner und in Schicht 7 0,15 UV 12 mit 0,072 g OL 5 und 0,013 Dibutylphthalat (DBP) eingesetzt.

25 Schichtaufbau 4

30 In der 5. Schicht werden 0,5 g UV-Absorber UV 12 und 0,1 g UV 20 mit 0,3 g OL 1 und in der 7. Schicht 0,17 g UV 12 und 0,03 g UV 20 mit 0,1 g OL 1 eingesetzt.

35 Schichtaufbau 5

In der 5. Schicht werden 0,5 g UV-Absorber UV 12 und 0,1 g UV 20 mit 0,2 g OL 4 und 0,1 g DBP, sowie in der 7. Schicht 0,17 g UV 12 und 0,03 UV 20 mit 0,067 g OL 4 und 0,033 g DBP verwendet.

40 Schichtaufbau 6

In der 5. Schicht werden 0,5 g UV-Absorber UV 12 und 0,1 g UV 20 mit 0,15 g OL 9 und 0,15 g DBP sowie in der 7. Schicht 0,17 g UV 12 und 0,03 g UV 20 mit 0,05 g OL 9 und 0,05 g DBP eingesetzt.

45 Schichtaufbau 7

In der 5. und 7. Schicht wird eine Gelatineschicht entsprechender Dicke ohne UV-Absorber und Ölbildner eingesetzt.

50 Die 7 Aufbauten werden nach dem Beugß hinter einem blauen Farbauszugsfilter mit einem $\sqrt[3]{2}$ -Keil belichtet und entsprechend den nachfolgenden Angaben entwickelt. In gleicher Weise wird ein Neutralkeil durch Belichtung hinter blauen, roten und grünen Farbauszugsfiltern hergestellt.

Die dabei erhaltenen gelben Farbauszugskeile (FAZ) und Neutralkeile (NK) werden mit einem Densitometer hinter einem Blaufilter ausgemessen und dadurch Empfindlichkeit, Schultergradation und maximale Farbdichte im Gelb bestimmt.

55 Die Ergebnisse zeigt die folgende Übersicht:

Aufbau	Ölbild.	FAZ/GB			NK/GB		
		Empf.	Grad.	D max.	Empf.	Grad.	D max.
1	TKP	1,96	2,99	2,38	1,60	3,16	2,41
2	OL 12	1,95	3,21	2,74	1,61	3,25	2,77
3	OL5/DBP	1,96	3,20	2,65	1,61	3,35	2,61
4	OL 1	1,97	3,25	2,81	1,59	3,29	2,71
5	OL4/DBP	1,96	3,15	2,58	1,61	3,37	2,57
6	OL9/DBP	1,96	3,22	2,68	1,60	3,27	2,62
7	ohne UV	1,97	3,30	2,85	1,62	3,41	2,83

In den Neutralkeilen war bei den Aufbauten 2 bis 7 auch die Maximaldichte von Purpur um 0,1 bis 0,2 höher.

Man sieht deutlich, daß die erfindungsgemäß zusammengesetzten UV-Schichten in den Coloraufbauten eine wesentlich bessere Farbdichte und Gradation im Gelb ergeben und einem Aufbau ohne UV-Emulgat nahekommen.

a) Farbentwickler - 45 s - 35 ° C	
Triethanolamin	9,0 g/l
NN-Diethylhydroxylamin	4,0 g/l
Diethylenglykol	0,05 g/l
3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methansulfonamidoethyl-anilin-sulfat	5,0 g/l
Kaliumsulfat	0,2 g/l
Triethylenglykol	0,05 g/l
Kaliumcarbonat	22,0 g/l
Kaliumhydroxid	0,4 g/l
Ethylendiamintetraessigsäure di-Na-Salz	2,2 g/l
Kaliumchlorid	2,5 g/l
1,2-Dihydroxybenzol-3,4,6-trisulfonsäure-trinatriumsalz	0,3 g/l
auffüllen mit Wasser auf 1.000 ml; pH 10,0	

b) Bleichfixierbad - 45 s - 35 ° C	
Ammoniumthiosulfat	75 g/l
Natriumhydrogensulfid	13,5 g/l
Ammoniumacetat	2,0 g/l
Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	57 g/l
Ammoniak 25%ig	9,5 g/l
Essigsäure	9,0 g/l
auffüllen mit Wasser auf 1,000 ml; pH 5,5	

c) Wässern - 2 min - 33 ° C

d) Trocknen

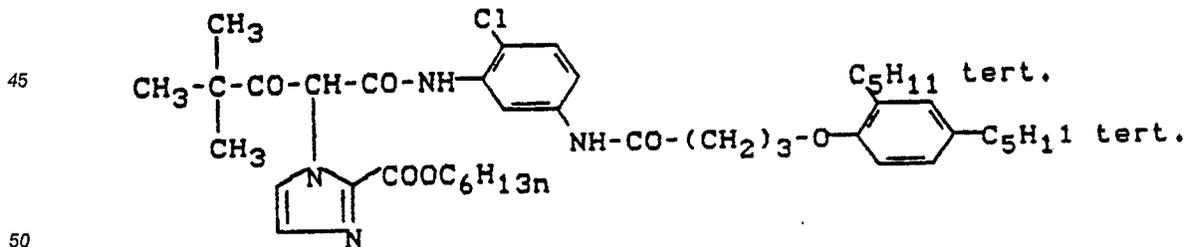
Beispiel 2

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das für den bisherigen Standard-Entwicklungsprozeß (z.B. AP 92 der Agfa-Gevaert AG bzw. EP 2 der Eastman Kodak Comp.) geeignet ist, wurde hergestellt, indem auf einem Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichteten Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen werden:

5

Schichtaufbau 1

1. Schicht (Substratschicht)
 10 0,2 g Gelatine
 2. Schicht (blauempfindliche Schicht):
 blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (97 Mol-% Bromid, 3 Mol-% Chlorid, mittlerer Korndurchmesser 0,8 μm) aus 0,5 g AgNO_3 mit
 1,5 g Gelatine
 15 0,75 g Gelbkuppler
 0,75 g Trikresylphosphat (TKP)
 3. Schicht (Schutzschicht)
 wie in Beispiel 1
 4. Schicht (grünempfindliche Schicht)
 20 grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (20 Mol-% Chlorid, 80 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 μm) aus 0,5 g AgNO_3 mit
 1,4 g Gelatine
 0,45 g Purpurkuppler
 0,18 g α -(3-t-Butyl-4-hydroxyphenoxy)-myristinsäureethylester
 25 0,04 g 2,5-Dioctylhydrochinon
 0,22 g Diisononylphthalat
 0,2 g TKP
 5. Schicht (UV-Schutzschicht)
 wie in Beispiel 1
 30 6. Schicht (rotempfindliche Schicht)
 rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (20 Mol-% Chlorid, 80 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 μm) aus 0,35 g AgNO_3 mit
 0,9 g Gelatine
 0,4 g Blaugrünkuppler
 35 0,4 g TKP
 7. Schicht (UV-Schutzschicht)
 wie in Beispiel 1
 8. Schicht (Schutzschicht)
 wie in Beispiel 1
 40 Purpurkuppler und Blaugrünkuppler sind die gleichen wie in Beispiel 1. Als Gelbkuppler wird die folgende Verbindung eingesetzt:

55 Schichtaufbau 2

Schichten 5 und 7
 wie in Schichtaufbau 2 bei Beispiel 1

Schichtaufbau 3

Schichten 5 und 7
wie in Schichtaufbau 5 bei Beispiel 1

5

Schichtaufbau 4

Schichten 5 und 7
10 wie in Schichtaufbau 7 bei Beispiel 1

Auch hier werden in gleicher Weise wie in Beispiel 1 ein gelber Farbauszugsanteil und ein Neutralkeil aufbelichtet, dann jedoch wie oben beschrieben in dem Standardprozeß AP 92 entwickelt (3,5 min, 33 ° C).

Die sensitometrischen Ergebnisse zeigt die folgende Übersicht:

15

Aufbau	Ölbild.	FAZ/GB			NK/GB		
		Empf.	Grad.	D max.	Empf.	Grad.	D max.
1.	TKP	1,81	2,22	2,14	1,82	2,82	2,40
2	OL 12	1,83	2,53	2,27	1,83	2,99	2,57
3	OL4/DBP	1,83	2,56	2,25	1,81	2,99	2,51
4	ohne UV	1,82	2,63	2,29	1,82	3,07	2,66

20

25 Auch hier ist bei den erfindungsgemäß zusammengesetzten UV-Schichten in den Coloraufbauten in Gelb eine bessere Farbdichte und Gradation zu erkennen, die einem Aufbau ohne UV-Emulgat nahekommt.

Ansprüche

30

1. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger, mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens einer einen bei Raumtemperatur festen UV-Absorber enthaltenden Schicht, deren UV-Absorber in einem Ölbildner gelöst und die Lösung in der Schicht emulgiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß als Ölbildner mindestens eine bei Raumtemperatur flüssige organische Verbindung verwendet wird, die folgende Bedingungen erfüllt:

35

- a) sie ist gesättigt,
- b) sie enthält wenigstens eine Ester- oder Amidgruppe,
- c) sie ist elektrisch neutral,
- d) ihre Kohlenstoffzahl beträgt 14 bis 40.

40

2. Farbfotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Ölbildner außer gegebenenfalls Halogenatomen, Ethergruppen und weiteren Estergruppen keine funktionellen Gruppen enthält.

45

3. Farbfotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Ölbildner als gesättigte Reste aliphatische und cycloaliphatische Reste enthält und eine Kohlenstoffzahl von 18 bis 28 aufweist.

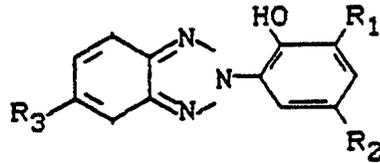
4. Farbfotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Ölbildner ein Monocarbonsäureester, ein Dicarbonsäureester oder ein mit Monocarbonsäuren zweifach verestertes Diol ist, die gegebenenfalls durch bis zu 10 Halogenatomen und bis zu 4 Ethergruppen substituiert sind.

50

5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtölbildnermengen des UV-Absorberemulgates bis zu 70 Gew.-% an Ölbildnern, die von den Ölbildnern gemäß Anspruch 1 verschieden sind, enthalten kann.

6. Farbfotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der bei Raumtemperatur feste UV-Absorber der Formel

55



5

entspricht, worin

R₁ und R₂ Alkyl, Aryl, Alkoxy oder Aryloxy und

10 R₃ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Alkenyl, Nitro oder Hydroxy
bedeuten.

7. Farbphotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamt-UV-Absorbermenge bis zu 25 Gew.-% aus bei Raumtemperatur flüssigem UV-Absorber bestehen kann.

15

20

25

30

35

40

45

50

55