

① Veröffentlichungsnummer: 0 409 019 A2

12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90112994.0

22 Anmeldetag: 07.07.90

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **G03C** 7/30, G03C 7/26, G03C 1/12

3 Priorität: 20.07.89 DE 3924111

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 23.01.91 Patentblatt 91/04

Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB

71) Anmelder: Agfa-Gevaert AG

D-5090 Leverkusen 1(DE)

2 Erfinder: Matejec, Reinhart, Dr. Hegelstrasse 25 D-5090 Leverkusen(DE) Erfinder: Kampfer, Helmut, Dr.

Roggendorfstrasse 63 D-5000 Köln 80(DE)

Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit verbesserter Wiedergabe von Farb-Nuancen.

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das in üblicher Weise für jeden der Hauptspektralbereiche Blau, Grün, Rot mindestens je eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und Kuppler zur Erzeugung komplementärfarbiger Teilfarbenbilder enthält und das zusätzlich auch für Licht aus den Lücken zwischen jeweils zwei benachbarten Hauptspektralbereichen spektral sensibilisiert ist und auch hierzu komplementärfarbige Teilfarbenbilder erzeugen kann, eignet sich für die verbesserte Wiedergabe von Farbnuancen.

#### FARBFOTOGRAFISCHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL MIT VERBESSERTER WIEDERGABE VON FARB-NUANCEN

Die vorliegende Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial (Color-Negativ oder Color-Umkehr) mit

- mindestens einer blauempfindlichen, bei der Farbentwicklung einen gelben Bildfarbstoff erzeugenden Schicht,
- mindestens einer grünempfindlichen, bei der Farbentwicklung einen purpurnen Bildfarbstoff erzeugenden Schicht und
  - mindestens einer rotempfindlichen, bei der Farbentwicklung einen blaugrünen Bildfarbtoff erzeugenden Schicht,

bei dem durch eine spezielle spektrale Sensibilisierung die Wiedergabe von unterschiedlichen Farbnuancen entscheidend verbessert wird.

Bei älteren farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien waren die einzelnen, für die drei Hauptspektralbereiche Blau, Grün und Rot empfindlichen Farbschichten so spektral sensibilisiert, daß sich deren spektrale Empfindlichkeiten ziemlich stark überlappten. Fig. 1 gibt eine derartige Sensibilisierung wieder. Hierdurch wurden zwar unterschiedliche Farbnuancen (z.B. Blau, Blaugrün, Grün, Gelbgrün, Gelb, Gelborange, Orange, Rotorange, Rot) durch Erzeugung der entsprechenden Farbmischungen im Material ziemlich gut differenziert abgestuft; durch die weitreichende Überlappung der spektralen Sensibilisierungskurven waren die Farben aber auch ziemlich verschwärzlicht, so daß nur eine vergleichsweise geringe Farbbrillanz erzielt werden konnte.

Um zu einer höheren Farbbrillanz der drei Grundfarben Blau, Grün und Rot im Umkehr-Positivbild des Umkehrfilms oder in der vom Farbnegativ hergestellten positiven Farbkopie zu gelangen, sind die neueren farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien

- einerseits mit kräftigen sogenannten Interimage-Effekten (IIE) ausgestattet,
- andererseits hinsichtlich der für die Hauptspektralbereiche Blau, Grün, Rot empfindlichen Farbschichten so spektral sensibilisiert, daß die Flanken der Sensibilisierungskurven zu den Nachbarbereichen im Spektrum ieweils steil abfallen und so dem Ideal einer Rechtecksensibilisierung ziemlich nahekommen (vgl. Fig. 2).

Durch Kombination dieser beiden Maßnahmen wird zwar die Verschwärzlichung der Grundfarben stark vermindert; allerdings geht dadurch auch die Differenzierung von Farbnuancen stark zurück.

So ergibt z.B. Belichtung des Aufzeichnungsmaterials mit beliebigen Wellenlängen von 400 bis 490 nm oder Mischungen dieses Wellenlängenbereichs im Positiv-Bild (Umkehr-Diapositiv oder Positivkopie vom Farbnegativ) jeweils den gleichen blauen Farbton. Beim Übergang von 490 auf 510 nm "springt" aber dann die Farbe von Blau nach Grün und bleibt dann im Wellenlängenbereich bis 580 nm ziemlich konstant. Die. Wiedergabe der zwischen Blau und Grün gelegenen Farbnuancen ist schlecht differenziert.

Analoges gilt für Wellenlängen oberhalb von 580 nm in Bezug auf die Farbnuancen, die im Spektralbereich zwischen Grün und Rot liegen.

Um diesem Mangel abzuhelfen, wurde für Color-Negativ-Aufzeichnungsmaterial vorgeschlagen, zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit Zwischenschichten vorzusehen, die Silberhalogenid und DIR-Kuppler (gegebenenfalls auch noch Farbkuppler) enthalten, und deren Silberhalogenid gegenüber dem Silberhalogenid der Hauptfarbschichten spektral verschoben sensibilisiert ist (vgl. DE-A-29 02 681, EP-A 0 167 173 und DE-A 3 700 419).

Diese Maßnahme zur Verbesserung der differenzierten Wiedergabe von Farbnuancen ist jedoch einerseits auf Color-Negativ-Aufzeichnungsmaterial beschränkt, andererseits schwankt der (spektral verschobene) IIE auch ziemlich bei Verarbeitungsschwankungen, d.h. wenn alle Sollwerte der Typverarbeitung nicht ganz exakt eingehalten werden.

Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit hohem IIE einerseits, bei dem andererseits Silberhalogenidkörner in den lichtempfindlichen, Bildfarbstoff liefernden Schichten neben einer spektralen Hauptsensibilisierung im eigenen Spektralbereich (Hauptspektralempfindlichkeit) auch noch eine Farbsensibilisierung in fremden Spektralbereichen aufweisen, sind bekannt aus DE-A-36 21 764. Die dort beschriebene Fremdsensibilisierung bewirkt eine spektrale Empfindlichkeit für die jeweils beiden anderen Hauptspektralbereiche; im übrigen sind dort nur die Silberhalogenidkörner der niedrigsten Lichtempfindlichkeit spektral fremdsensibilisiert. Hierdurch wird die Dichteabstufung verbessert.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde nun ein neuer Weg gefunden, sowohl bei Color-Umkehr- als auch bei ColorNegativ-Aufzeichnungsmaterial die Farbnuancen besser differenziert wiederzugeben.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das für jeden der drei Hauptspektralbereiche Blau, Grün, Rot mindestens je eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsions-

schicht, die für Licht des betreffenden Hauptspektralbereiches empfindlich ist (Hauptspektralempfindlichkeit) und mindestens eine farbgebende Verbindung zur Erzeugung eines zur Hauptspektralempfindlichkeit komplementärfarbigen Teilfarbenbildes enthält, gekennzeichnet durch eine oder mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten mit einer zusätzlichen Sensibilisierung für Licht aus der zwischen zwei benachbarten Hauptspektralbereichen sich erstreckenden Lücke (Nebenspektralempfindlichkeit) und die Fähigkeit, nach Belichtung mit Licht aus dieser Lücke durch Entwicklung ein zur Nebenspektralempfindlichkeit komplementärfarbiges Teilfarbenbild zu erzeugen.

Der Hauptspektralempfindlichkeit entsprechen üblicherweise folgende Wellenlängenbereiche (Hauptspektralbereiche):

Blau: λ < 480 nm

Grün:  $520 < \lambda < 580 \text{ nm}$ 

Rot:  $620 < \lambda$ 

wobei die untere Empfindlichkeitsgrenze des blauen Hauptspektralbereiches und die obere Empfindlichkeitsgrenze des roten Hauptspektralbreiches keiner genauen Festlegung bedürfen, aber etwa mit den Grenzen des sichtbaren Spektralbereiches zusammenfallen.

Vorliegende Erfindung befaßt sich mit der Sensibilisierung im Bereich der Lücken zwischen den oben definierten Hauptspektralbereichen.

Zur Erläuterung der Erfindung und des Standes der Technik, von dem sie ausgeht, wird auf die Figuren 1, 2, 2A, 3A, 3B und 4 Bezug genommen, in denen B<sub>0</sub>, G<sub>0</sub> und R<sub>0</sub> die spekralen Empfindlichkeitskurven für die Hauptspektralempfindlichkeiten Blau, Grün und Rot bezeichnen, jeweils bezogen auf energiegleiches Spektrum. Dargestellt ist die (spektrale) Empfindlichkeit log S für die Erzeugung einer bestimmten Farbdichte, z.B. der Farbdichte = 1,0 (Ordinate) in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Belichtungslichtes (Abszisse).

Es zeigen

25

30

35

40

45

Fig. 1 ein älteres farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit stark überlappenden spektralen Empfindlichkeiten; gut differenzierte Abstufung der Farbnuancen, aber verschwärzlichte Farben, geringe Farbbrillanz

Fig. 2 ein moderneres farbfotograf isches Aufzeichnungsmaterial mit steil abfallenden Sensibilisierungsflanken, gute Farbbrillanz, aber geringe Differenzierung der Farbnuancen

Fig. 2A ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial gemäß vorliegender Erfindung, dargestellt anhand der spektralen Empfindlichkeitskurven für Farbdichte = 1,0 (gestrichelte Kurven); durch zusätzliche Sensibilisierung wird die Blauempfindlichkeit langwellig und die Grünempfindlichkeit kurzwellig erweitert; beide spektrale Empfindlichkeitskurven werden hierdurch im Bereich der Nebenspektralempfindlichkeit angehoben und schneiden sich jetzt im Punkt  $P_{\rm E}$  bei größeren log S-Werten.

Fig. 3A ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, dessen Grünempfindlichkeit Go (weitschraffierte Fläche) durch zusätzliche Sensibilisierung (engschraffierte Flächen) kurzwellig um Gs und langwellig um GL erweitert wurde.

Fig. 3B ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, dessen Blauempfindlichkeit  $B_0$  durch zusätzliche Sensibilisierung langwellig um  $B_L$  und dessen Rotempflindlichkeit durch zusätzliche Sensibilisierung kurzwellig um  $R_S$  erweitert wurde.

Fig. 4 ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial in einer Ausgestaltung gemäß vorliegender Erfindung. Außer den Schichten mit den Hauptspektralempfindlichkeiten  $B_0$ ,  $G_0$ ,  $R_0$  und Farbbildnern zur Erzeugung komplementärfarbiger Teilfarbenbilder sind weitere Schichten vorhanden, die erfindungsgemäß durch Sensibilisierung mit sogenannten Lückensensibilisierungsfarbstoffen eine "Nebenspektralempfindlichkeit" aufweisen ( $B_L/G_S$  bzw.  $G_L/R_S$ ) und die Farbbildner zur Erzeugung eines zur Nebenspektralempfindlichkeit komplementärfarbigen Teilfarbenbildes enthalten.

Die erfinderische Maßnahme besteht im wesentlichen darin, das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial spektral so zu sensibilisieren, daß sich die spektralen Empfindlichkeiten der betreffenden Farbschichten oder Farb-Teilschichten mit der Hauptspektralempfindlichkeit Blau, Grün oder Rot möglichst unter Beibehaltung von steilen Sensibilisierungsflanken stärker überlappen. Anhand der (schematischen) Abbildungen Fig. 3A und Fig. 3B soll dieses Prinzip beispielhaft erläutert werden.

Fig. 3A zeigt (schematisch), wie der Empfindlichkeitsbereich des grünempflindlichen Purpurfarbstoff liefernden Schichtsystems gemäß vorliegender Erfindung von  $G_0$  auf der kurzwelligen Seite um  $G_S$  und auf der langwelligen Seite um  $G_L$  erweitert wird.

Fig. 3B zeigt andererseits schematisch die Erweiterung der langwelligen Flanke der Blauempfindlichkeit des Gelbfarbstoff liefernden Schichtsystems um  $B_L$  und die der kurzwelligen Flanke der Rotempfindlichkeit des Blaugrünfarbstoff liefernden Schichtsystems um  $R_S$ . Kombination der in Fig. 3A und Fig. 3B beschriebenen Maßnahmen führt zu dem gewünschten Effekt, weil bei Belichtung mit Licht im Bereich von  $B_L/G_S$ ,

also im Bereich der Lücke zwischen den Hauptspektralbereichen Blau und Grün, sowohl Gelb- als auch Purpurfarbstof, also insgesamt "Rot" und bei Belichtung mit Licht im Bereich von  $G_L/R_S$ , also im Bereich der Lücke zwischen den Hauptspektralbereichen Grün und Rot, sowohl Purpur- als auch Blaugrünfarbstoff, also insgesamt "Blau" erzeugt wird.

Aufgrund der zusätzlichen Sensibilisierung im Bereich der Nebenspektralempfindlichkeit (Lückensensibilisierung) werden bei Belichtung mit Licht einer Wellenlänge zwischen 480 und 520 nm (ensprechend dem Bereich von B<sub>L</sub>/G<sub>S</sub> bzw. zwischen 580 und 620 nm (entsprechend dem Bereich von G<sub>L</sub>/R<sub>S</sub>) gleichzeitig zu jeder der jeweils unmittelbar benachbarten Hauptspektralempfindlichkeiten komplementärfarbige Teilfarbenbilder gebildet, aus denen durch Überlagerung ein zu der Nebenspektralempfindlichkeit komplementärfarbiges Teilfarbenbild resultiert.

Die spektralen Empfindlichkeitskurven der Schichten mit einer spektralen Empfindlichkeit im Bereich der beiden benachbarten Hauptspektralbereiche werden, gemessen an der Farbdichte des erzeugten Farbbildes, im Bereich der Nebenspektralempfindlichkeit angehoben, und damit wird auch der Schnittpunkt dieser beiden Empfindlichkeitskurven angehoben. Dies wird nachfolgend eingehender unter Bezugnahme auf die Figuren 2 und 2A erläutert.

Die Figuren 2 und 2A zeigen den Verlauf der relativen spektralen Empfindlichkeitskurven (für energiegleiches Spektrum) zur Erzielung der Farbdichten = 1,0 im Colorv negativmaterial gemäß Beispiel 1 (betrachtet wird hier nur die "Blau/Grün-Lücke" zwischen 480 und 520 nm). Von beiden benachbarten Maxima liegt hier das im blauen Bereich (mit Gelbfarbdichte) niedriger als das (mit Purpurfarbdichte) im grünen Bereich.

Beim Vergleichsmaterial 1A (des Beispiels 1) liegt hier der Schnittpunkt  $P_V$  (zwischen Kurve von Gelbdichte = 1,0 und Kurve von Purpurdichte = 1) um  $\Delta S_V$  = 1,24 log l\*t-Einheiten unter dem (niedrigeren) Maximum im blauen Bereich, während der entsprechende Schnittpunkt  $P_E$  des erfindungsgemäßen Materials 1B (gestrichelt gezeichnet) um nur  $\Delta S_E$  = 0,34 log l\*t-Einheiten unter diesem Maximum liegt.

25

45

50

55

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial zeichnet sich dadurch aus, daß, um durch Belichtung mit Licht im Bereich der Nebenspektralempfindlichkeit eine Farbdichte des komplementärfarbigen Teilfarbenbildes zu erzeugen, nicht mehr als 0,6, vorzugsweise nicht mehr als 0,4 logarithmische Belichtungseinheiten I  $^{\circ}$  t mehr erforderlich sind als bei Belichtung mit Licht im Bereich der Hauptspektralempfindlichkeit. Insbesondere ist der wie oben definierte Wert  $\Delta S_{E}$  nicht größer als 0,6, vorzugsweise nicht größer als 0,4 (log I  $^{\circ}$  t-Einheiten).

Realisieren läßt sich die erfindungsgemäße zusätzliche spektrale Sensibilisierung in der Praxis vorzugsweise mit solchen spektralen Sensibilisierungsfarbstoffen, die einzeln oder im Gemisch aus mehreren Sensibilisatoren (gemäß der schematischen Abbildung Fig. 4) in den Lücken zwischen Blau- und Grün-Empfindlichkeit oder zwischen Grün- und Rot-Empfindlichkeit spektral enge Sensibilisierungsbanden mit steilen Flanken liefern, z.B. durch Ausbildung entsprechender Farbstoffaggregate. Solche Sensibilisierungsfarbstoffe sollen hier als "Lückenfarbstoffe" (LS-Farbstoffe) bezeichnet werden.

Die Menge, in der diese LS-Farbstoffe eingesetzt werden, richtet sich einerseits nach der Art der Silberhalogenidkörner (Größe, Halogenid-Zusammensetzung und dergl.), nach Art und Menge der an den Kornoberflächen anwesenden Adsorptionskonkurrenten (Stabilisatoren, Halogenidionen, anderen Sensibilisatoren und dergl.) sowie auch nach der gewünschten Farbabstimmung und Stärke der Farbnuancendifferenzierung. Letztere ist auch abhängig vom subjektiven Farbempfinden.

Die erwähnten LS-Farbstoffe können in dem erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial auf verschiedene Weise zum Einsatz kommen:

a) Beispielsweise können alle Silberhalogenidkörner aller Empfindlichkeitsklassen der blauempfindlichen, einen gelben Bildfarbstoff erzeugenden Teilschichten sowie alle Silberhalogenidkörner aller Empfindlichkeitsklassen der grünempfindlichen, einen purpurnen Bildfarbstoff erzeugenden Teilschichten zu einem gewissen Anteil mit einem oder mehreren LS-Farbstoffen sensibilisiert werden, dessen (deren) Sensibilisierungsbande zwischen Blau- und Grünempfindlichkeit liegt. Hierdurch wird sowohl die Hauptspektralempfindlichkeit B<sub>0</sub> um B<sub>L</sub> langwellig (vergl. Fig. 3B) als auch der Hauptspektralempfindlichkeit G<sub>0</sub> um G<sub>S</sub> kurzwellig erweitert (vergl. Fig. 3A).

Analog kann verfahren werden mit LS-Farbstoffen in der üblichen Sensibilisierungslücke zwischen Grünund Rot-Empfindlichkeit.

b) In einer anderen Ausführungsform kann auch nur ein Teil der Silberhalogenidkörner (z.B. 1 bis 50 %, vorzugsweise 5 bis 25 %) in den blauempfindlichen, einen gelben Bildfafbstoff erzeugenden Teilschichten und ein Teil der Silberhalogenidkörner (z.B. 1 bis 50 %, vorzugsweise 5 bis 25 %) in den grünempfindlichen Teilschichten mit einem oder mehreren LS-Farbstoffen in der Lücke zwischen Blauund Grünempfindlichkeit sensibilisiert werden.

Analog kann verfahren werden in der Sensibilisierungslücke zwischen Grün und Rot.

- c) In einer weiteren Ausführungsform können im Schichtaufbau des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials auch spezielle zusätzliche Teilschichten angebracht werden, in denen die Silberhalogenidkörner überwiegend oder ausschließlich mit LS-Farbstoffen sensibilisiert werden:
- Für die Blau/Grün-Lücke sind beispielsweise solche Teilschichten geeignet, bei denen das Silberhalogenid gemäß der schematischen Abbildung (Fig. 4) mit Blau/Grün-LS-Farbstoff spektral sensibilisiert sind und die geeignete Kuppler zur Erzeugung eines roten Bildfarbstoffes, z.B. ein Gemisch aus Gelb- und Purpur-Kuppler (und/oder aber "Rot-Kuppler") enthalten.
- Für die Grün/Rot-Lücke sind andererseits Teilschichten geignet, bei denen das Silberhalogenid mit Grün/Rot-LS-Farbstoff spektral sensibilisiert sind und die ein Gemisch aus Purpur- und Blaugrün-Kuppler (und/oder aber "Blau-Kuppler") enthalten.

Solche Zwischenschichten können zusätzlich noch Maskenkuppler, DIR-Kuppler, DAR-Kuppler und/oder andere Kuppler enthalten, die "photographisch nützliche Gruppen" (PUG) freizusetzen vermögen.

Als LS-Farbstoffe gemäß vorliegender Erfindung eignen sich alle Spektralsensibilisatoren, die ein Sensibilisierungsmaximum zwischen 480 und 520 nm (Blau/Grün-LS-Farbstoffe) oder zwischen 580 und 620 nm (Grün/Rot-LS-Farbstoffe erzeugen können und genügend steile Sensibilisierungsflanken nach langen bzw. kurzen Wellen aufweisen. Dies bedeutet, daß vor allem I-Aggregat-bildende Cyaninfarbstoffe geeignet sind sowie auch Kombinationen von I-Aggregat-bildenden Farbstoffen, sofern sie auf den Silberhalogenid-Kristalloberflächen "Mischaggregate" mit Sensibilisierungsmaxima zwischen 480 und 520 nm oder zwischen 580 und 620 nm bilden.

Beispiele für geeignete LS-Farbstoffe sind:

a) für die Blau/Grün-Lücke Farbstoffe der allgemeinen Formeln 1 bis IX (Blau/Grün-LS-Farbstoffe):

30 35

25

5

10

40

45

50

$$R^2$$
 $R^1$ 
 $R^5$ 
 $CH \oplus R^6$ 
 $R^4$ 

I

ΙI

III

IV

V

5

$$R^{11}$$
 $R^{5}$ 
 $CH \oplus R^{6}$ 
 $C_{6}^{H_{5}}$ 

VI

VI

VII

P

10

VII

R

10

VIII

R

11

R

16

VIII

R

17

VIII

R

16

VIII

R

17

VIII

R

18

VIII

R

19

R

10

R

10

R

11

R

10

R

11

R

10

R

11

b) für die Grün-Rot-Lücke Farbstoffe der allgemeinen Formeln X bis XV (Grün-Rot LS-Farbstoffe):

45
$$R^{18}$$

$$R^{17}$$

$$R^{10}$$

55

$$R^{18}$$
 $R^{17}$ 
 $R^{10}$ 
 $R^{11}$ 
 $R^{11}$ 
 $R^{11}$ 
 $R^{11}$ 
 $R^{11}$ 
 $R^{11}$ 
 $R^{11}$ 
 $R^{11}$ 
 $R^{11}$ 

XI

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

XII

XIII

XIV

XV

In den Formeln I bis XV bedeuten

 $R^7$ ,  $R^{10}$  -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H,

R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> H, -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub> oder Cl,

R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> niederes Alkyl, vorzugsweise -CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

 $R^{13}$  -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOH oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H mit n = 1 - 3,

R14, R21 H, -CH3, Cl der OCH3,

 $R^{15}$ ,  $R^{16}$  H, Cl, -CN, F oder -CF<sub>3</sub>, wobei mindestens einer der Reste  $R^{15}$  und  $R^{16}$  für einen von H verschiedenen Substituenten steht,

R<sup>17</sup>, R<sup>19</sup> Cl oder -CN,

 $R^{18}$ ,  $R^{20}$  CI, -CN, -CF<sub>3</sub> sowie H nur für den Fall, daß  $R^{17}$ ,  $R^{19}$  = CN,

 $R^{22}$  CI,  $-C_6H_5$  oder  $-OCH_3$ ,

X, Y S, Se

Z O, S

10 W O, S, Se,

15

20

25

35

40

45

wobei in jeder der allgemeinen Formeln II, III, IV, XII, XIII, XIV und XV mindestens einer der darin enthaltenen Reste R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>10</sup> für Sulfopropyl steht.

Die Farbstoffe mit einer Sulfoalkylgruppe liegen in Betainform vor, die Farbstoffe mit zwei Sulfoalkylgruppen als Salz mit beliebigem Kation.

Die erfindungsgemäßen LS-Farbstoffe seien durch die folgenden Beispiele weiter erläutert:

C1 CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>

LS-6
$$CH_3O \longrightarrow CH \xrightarrow{CH} CH \xrightarrow{C} C_6H_5$$

$$C_2H_5 \xrightarrow{CH_2} CH_2O_3 \xrightarrow{CH_3} CH_3$$

LS-7 
$$CH_3$$
 $CH-CH=CH \oplus N$ 
 $CH_2$ 
 $CH_3$ 
 $CH_4$ 
 $CH_5$ 
 $CH_3$ 
 $CH_4$ 
 $CH_5$ 
 $CH_$ 

LS-12 
$$C_2H_5$$

NC  $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 

45 LS-17 
$$C_{2}^{H_{5}}$$
  $C_{2}^{H_{5}}$   $C_{2}^{H_{5}}$   $C_{3}^{H_{5}}$   $C_{2}^{H_{5}}$   $C_{3}^{H_{5}}$   $C_{3}^{H_{5}}$   $C_{3}^{H_{5}}$   $C_{4}^{H_{5}}$   $C_{5}^{H_{5}}$   $C_{$ 

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ &$$

5

10

15

25

35

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Farbstoffe erfolgt nach bekannten, in der Chemie der Cyaninfarbstoffe üblichen Methoden, wie sie beispielsweise in der Monographie von F.M. Hamer, "The Cyanine Dyes and Related Compounds", Interscience Publishes 1964, beschrieben sind.

Zur Verbesserung der Wiedergabe von unterschiedlichen Farbnuancen ist es darüber hinaus vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien mit hohen Interimageeffekten ausgestattet sind, oder wenn solche hohen Interimageeffekte durch geeignete Verarbeitungsbedingungen erzeugt werden

Gemessen wird der Interimageeffekt (IIE) als prozentuale Aufsteilung der Farbgradation bei Farbauszugsbelichtung mit Licht des entsprechenden Hauptspektralbereiches in Relation zu derjenigen Farbgradation, die sich bei Belichtung mit weißem Licht einstellt.

Erzeugt wird der IIE bei Color-Negativ-Material in der Regel durch DIR-Kuppler, bei Color-Umkehr-Material in der Regel durch Ag<sup>+</sup>-Komplexbildner wie SCN<sup>e</sup> im Umkehr-Erstentwickler.

Besonders günstige Ergebnisse im Sinne der Erfindung werden erhalten mit farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien (Color-Negativ oder Color-Umkehr) mit Interimageeffekten im Blaugrün (IIE<sub>C</sub>) und Purpur (IIE<sub>M</sub>) von nicht weniger als 20 % und im Gelb (IIE<sub>Y</sub>) von nicht weniger als 10 %. Eine Methode zur Bestimmung der Interimageeffekte ist beispielsweise beschrieben in DE-A-37 36 048. Geeignete DIR-Kuppler zur Erzeugung hoher Interimageeffekte sind beispielsweise beschrieben in EP-A-0 287 893 und DE-A-37 36 048.

DIR-Kuppler, die Entwicklungsinhibitoren vom Azoltyp, z.B. Triazole und Benzotriazole freisetzen, sind in DE-A-24 14 006, 26 10 546, 26 59 417, 27 54 281, 28 42 063, 27 26 180, 36 26 219, 36 30 564, 36 36 824 und 36 44 416 beschrieben. Weitere Vorteile für die Farbwiedergabe, d.h., Farbtrennung und Farbreinheit, und für die Detailwiedergabe, d.h., Schärfe und Körnigkeit, sind mit solchen DIR-Kupplern zu erzielen, die z.B. den Entwicklungsinhibitor nicht unmittelbar als Folge der Kupplung mit einem oxidierten Farbentwickler abspalten, sondern erst nach einer weiteren Folgereaktion, die beispielsweise mit einer Zeitsteuergruppe erreicht wird. Beispiele dafür sind in DE-A-28 55 697, 32 99 671, 38 18 231, 35 18 797, in EP-A 0 157 146 und 0 204 175, in US-A-4 146 396 und 4 438 393 sowie in GB-A-2 072 363 beschrieben.

DIR-Kuppler, die einen Entwicklungsinhibitor freisetzen, der im Entwicklerbad zu im wesentlichen fotografisch unwirksamen Produkten zersetzt wird, sind beispielsweise in DE-A-32 09 486 und in EP-A-0 167 168 und EP-A-0 219 713 beschrieben. Mit dieser Maßnahme wird eine störungsfreie Entwicklung und Verarbeitungskonstanz erreicht.

Bei Einsatz von DIR-Kupplern, insbesondere von solchen, die einen gut diffundierbaren Entwicklungsinhibitor abspalten, lassen sich durch geeignete Maßnahmen bei der spektralen Sensibilisierung Verbesserungen der Farbwiedergabe, z.B. eine differenziertere Farbwiedergabe, erzielen, wie beispielsweise in EP-A-0

115 304, 0 167 173, GB-A-2 165 058, DE-A-37 00 419 und US-A-4 707 436 beschrieben.

Die DIR-Kuppler können in einem mehrschichtigen fotografischen Material den unterschiedlichsten Schichten zugesetzt werden, z.B. auch lichtunempfindlichen oder Zwischenschichten Vorzugsweise werden sie jedoch den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten zugesetzt, wobei die charakteristischen Eigenschaften der Silberhalogenidemulsion, z.B. deren lodidgehalt, die Struktur der Silberhalogenidkörner oder deren Korngrößenverteilung von Einfluß auf die erzielten fotografischen Eigenschaften sind. Der Einfluß der freigesetzten Inhibitoren kann beispielsweise durch den Einbau einer Inhibitorfängerschicht gemäß DE-A-24 31 223 begrenzt werden. Aus Gründen der Reaktivität oder Stabilität kann es vorteilhaft sein, einen DIR-Kuppler einzusetzen, der bei der Kupplung eine Farbe bildet, die verschieden ist von der Farbe, die in der den DIR-Kuppler enthaltenden Schicht gebildet werden soll.

Als lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionen eignen sich Emulsionen von Silberchlorid, Silberbromid oder Gemischen davon, evtl. mit einem Gehalt an Silberiodid bis zu 20 mol-% in einem der üblicherweise verwendeten hydrophilen Bindmittel Als Bindemittel für die fotografischen Schichten wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere natürliche oder synthetische Bindemittel ersetzt werden.

Die Emulsionen können in der üblichen Weise chemisch und spektral sensibilisiert sein, und die Emulsionsschichten wie auch andere nicht-lichtempfindliche Schichten können in der üblichen Weise mit bekannten Härtungsmitteln gehärtet sein.

Üblicherweise enthalten farbfotografische Aufzeichnungsmaterialen mindestens je eine Silberhalogenidemulsionsschicht für die Aufzeichnung von Licht der drei Spektralbereiche Rot, Grün und Blau. Zu diesem Zweck sind die lichtempfindlichen Schichten in bekannter Weise durch geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe spektral sensibilisiert. Besonders geeignete Farbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe und komplexe Merocyaninfarbstoffe.

Eine Übersicht über die als Spektralsensibilisatoren geeigneten Polymethinfarbstoffe, deren geeignete Kombinationen und supersensibilisierend wirkenden Kombinationen enthält Research Disclosure 17643 (Dez. 1978).Kapitel IV.

Insbesondere sind die folgenden Farbstoffe - geordnet nach Spektralgebieten - geeignet:

1. als Rotsensibilisatoren

9-Ethylcarbocyanine mit Benzthiazol, Benzselenazol oder Naphthothiazol als basische Endgruppen, die in 5- und/oder 6-Stellung durch Halogen, Methyl, Methoxy, Carbalkoxy, Aryl substituiert sein können sowie 9-Ethyl-naphthoxathia- bzw. -selencarbocyanine und 9-Ethyl-naphthothiaoxa- bzw. -benzimidazocarbocyanine, vorausgesetzt, daß die Farbstoffe mindestens eine Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff tragen.

2. als Grünsensibilisatoren

9-Ethylcarbocyanine mit Benzoxazol, Naphthoxazol oder einem Benzoxazol und einem Benzthiazol als basische Endgruppen sowie Benzimidazocarbocyanine, die ebenfalls weiter substituiert sein können und ebenfalls mindestens eine Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff enthalten müssen.

3. als Blausensibilisatoren

symmetrische oder asymmetrische Benzimidazo-, Oxa-, Thia- oder Selenacyanine mit mindestens einer Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Kern, sowie Apomerocyanine mit einer Rhodaningruppe.

Als Beispiele seien, insbesondere für Negativ- und Umkehrfilm, die nachfolgend aufgeführen Rotsensibilisatoren RS, Grünsensibilisatoren GS und Blausensibilisatoren BS genannt, die jeweils einzeln oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können, z.B. RS-1 und RS-2, sowie GS-1 und GS-2.

45

50

30

35

40

$$R^{1}$$
 $R^{2}$ 
 $R^{3}$ 
 $CH-C=CH$ 
 $R^{6}$ 
 $R^{8}$ 
 $R^{8}$ 
 $R^{1}$ 
 $R^{2}$ 
 $R^{3}$ 
 $R^{4}$ 
 $R^{5}$ 
 $R^{5}$ 
 $R^{7}$ 
 $R^{8}$ 
 $R^{8}$ 

RS-1: R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>9</sup> = H; R<sup>2</sup>, R<sup>8</sup> = CI; R<sup>4</sup> = -SO<sub>3</sub> NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; R<sup>5</sup> = -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>6</sup> = -SO<sub>3</sub> ; m, n = 3; X, Y = S;

 $RS-2: R^1, R^3, R^9 = H; R^2 = Phenyl;$ 

$$R^4 = -CH - SO_3^{\Theta}K^{\Theta};$$
 $CH_3$ 

5

 $R^5 = -C_2H_5$ ;  $R^6 = -SO_3^{\circ}$ ;  $R^7$ ,  $R^8 = -OCH_3$ ; m = 2; n = 3; X = 0; Y = S;

RS-3: R<sup>1</sup>, R<sup>9</sup> = H; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> zusammen -CH = CH-CH = CH-; R<sup>4</sup> = -SO<sub>3</sub> $^{\circ}$ Na $^{\circ}$ ; R<sup>5</sup> = -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>6</sup> = -SO<sub>3</sub> $^{\circ}$ ; R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> = Cl; m, n = 3; X = S; Y = N-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;

RS-4:  $R^1 = -OCH_3$ ;  $R^2$ ,  $R^8 = -CH_3$ ;  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^7$ ,  $R^9 = H$ ;  $R^5 = -C_2H_5$ ;  $R^6 = -SO_3^9$ ; m = 2; n = 4; X = S; Y = Se;

RS-5: R<sup>1</sup>, R<sup>7</sup> = H; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> sowie R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> zusammen -CH = CH-CH = CH-; R<sup>4</sup> = -SO<sub>3</sub> NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; R<sup>5</sup> = -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>6</sup> = -SO<sub>3</sub>\*; m = 2; n = 3; X, Y = S;

GS-1:  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^7$ ,  $R^9 = H$ ;  $R^2 = Phenyl$ ;

 $R^4 = -CH - SO_3^{\oplus} NH(C_2H_5)_3;$   $CH_3$ 

20

15

 $R^5 = -C_2H_5$ ;  $R^6 = -SO_3^9$ ;  $R^8 = CI$ ; m = 2; n = 3; X, Y = O; GS-2:  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^7$ ,  $R^8 = CI$ ;  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^9 = H$ ;

 $R^4 = -CH - SO_3^{\Theta};$   $CH_3$ 

25

 $_{30}$  m, n = 2; X, Y = N-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;

GS-3: R<sup>1</sup>, R<sup>7</sup> = H; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> sowie R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> zusammen -CH = CH-CH = CH-; R<sup>4</sup> =  $SO_3^{\bullet}Na^{\bullet}$ ; R<sup>5</sup> =  $C_2H_5$ ; R<sup>6</sup> =  $SO_3^{\bullet}$ ; m, n = 3; X<sub>2</sub>Y = 0;

GS-4:  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  = H;  $R^2$  = -OCH<sub>3</sub>;  $R^5$  = -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  $R^6$  = SO<sub>3</sub>°; m = 2; n = 4; X = O; Y = S;

35

40

45

50

BS-1: 
$$CH_2$$
 ( $CH_2$ ) ( $CH_2$ 

Blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten müssen nicht notwendigerweise einen Spektralsensibilisator enthalten, da für die Aufzeichnung von blauem Licht in vielen Fällen die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreicht.

CH<sub>3</sub>

50

Jede der genannten lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder in

bekannter Weise, z.B. bei der sogenannten Doppelschichtanordnung, auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Üblicherweise sind rotempfindliche Silberhalogenidegrünempfindliche näher angeordnet als Schichtträger dem mulsionsschichten rhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen grünempfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten eine nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet. Es sind aber auch andere Anordnungen denkbar. Zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfind lichkeit ist in der Regel eine nicht lichtempfindliche Zwischenschicht angeordnet, die Mittel zur Unterbringung der Fehldiffusion von Entwickleroxidationsprodukten enthalten kann. Falls mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit vorhanden sind, können diese einander unmittelbar benachbart sein oder so angeordnet sein, daß sich zwischen ihnen eine lichtempfindliche Schicht mit anderer Spektralempfindlichkeit befindet (DE-A-1 958 709, DE-A-25 30 645, DE-A-26 22 922).

Farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien zur Herstellung mehrfarbiger Bilder enthalten üblicherweise in räumlicher und spektraler Zuordnung zu den Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit farbgebende Verbindungen, hier besonders Farbkuppler, zur Erzeugung der unterschiedlichen Teilfarbenbilder Blaugrün, Purpur und Gelb.

Unter räumlicher und spektraler Zuordnung ist dabei zu verstehen, daß der Farbkuppler sich in einer solchen räumlichen Beziehung zu der Silberhalogenidemulsionsschicht befindet, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bildgemäße Übereinstimmung zwischen dem bei der Entwicklung gebildeten Silberbild und dem aus dem Farbkuppler erzeugten Farbbild zuläßt, so daß jeder Silberhalogenidemulsionsschicht mit einer bestimmten spektralen Sensibilisierung ein Farbkuppler zur Erzeugung eines zur jeweiligen Spektralempfindlichkeit komplementärfarbigen Teilfarbenbildes zugeordnet werden kann. Dies wird in der Regel dadurch erreicht, daß der Farbkuppler in der Silberhalogenidemulsionsschicht selbst enthalten ist oder in einer hierzu benachbarten gegebenenfalls nichtlichtempfindlichen Bindemittelschicht.

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

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenoloder  $\alpha$ -Naphtholtyp; geeignete Beispiele hierfür sind

 $C-1: R^1 = -NH-CO-OC_2H_5; R_2 = H;$ 

$$C_5H_{11}-t$$

$$R^3 = -(CH_2)_3-0$$
 $C_5H_{11}-t$ 

50 C-2:  $R^1 = -NHCOOCH_2-CH(CH_3)_2$ ;  $R^2 = H$ ;  $R^3 = -(CH_2)_3-OC_{12}H_{25}$  C-3:  $R^1 = H$ ;  $R^2 = -OCH_2-CH_2-SO_2CH_3$ ;  $R^3 = -C_{16}H_{33}$  C-4:  $R^1 = -NH-CO-O-CH_2-CH(CH_3)_2$ ;  $R^2 = H$ ;

$$R^3 = -(CH_2)_4 - 0$$
  $C_5H_{11} - t$ 

5

C-5:  $R^1$ ,  $R^2 = H$ ;

$$R^{3} = -(CH_{2})_{4} - O C_{5}H_{11} - C_$$

15

C-6:  $R^1$ ,  $R^2 = H$ ;

$$R^3 = -(CH_2)_4 - O - C_4H_9 - t$$

20

C-7: 
$$R^1$$
 = H;  $R^2$  = Cl;  $R^3$  = -C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>21</sub>H<sub>43</sub>  
C-8:  $R^1$  = H;  $R^2$  = -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-CH(COOH)-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>  $R^3$  = Cyclohexyl

30

25

$$t-C_5H_{11}$$
 $C_5H_{11}-t$ 
 $C_5H_{11}-t$ 

35

C-9: 
$$R^1 = -C_4H_9$$
;  $R^2 = H$ ;  $R^3 = CI$ ;  $R^4 - CN$   
C-10:  $R^1 = -C_4H_9$ ;  $R^2 = H$ ;  $R^3 = H$ ;  $R^4 = -SO_2CHF_2$   
C-11:  $R^1 = -C_4H_9$ ;

40

$$R^2 = -0$$
  $C(CH_3)_2 - CH_2 - C(CH_3)_3;$ 

 $R^3 = H; R^4 = -CN$ 

 $C-12: R^1 = C_2H_5; R^2, R^3 = H; R^4 = -SO_2CH_3$ 

C-13:  $R^1 = -C_4H_9$ ;  $R^2$ ,  $R^3 = H$ ;  $R^4 = -SO_2-C_4H_9$ 

C-14:  $R^1 = -C_4H_9$ ;  $R^2 = H$ ;  $R^3 = -CN$ ;  $R^4 = -CN$ 

C-15:  $R^1 = -C_4H_9$ ;  $R_2$ ,  $R_3 = H$ ;  $R^4 = -SO_2-CH_2-CHF_2$ 

C-16:  $R^1 = -C_2H_5$ ;  $R_2$ ,  $R_3 = H$ ;  $R_4 = -SO_2CH_2-CHF-C_3H_7$ 

C-17:  $R^1 = -C_4H_9$ ;  $R_2$ ,  $R_3 = H$ ;  $R_4 = F$ 

C-18:  $R^1 = -C_4H_9$ ;  $R_2$ ,  $R_3 = H$ ;  $R_4 = -SO_2CH_3$ 

C-19:  $R^1 = -C_4H_9$ ;  $R_2$ ,  $R_3 = H$ ;  $R_4 = -CN$ 

55

10 C-20:  $R^1 = -CH_3$ ;  $R^2 = -C_2H_5$ ;  $R^3$ ,  $R^4 = -C_5H_{11}$ -t C-21:  $R^1 = -CH_3$ ;  $R^2 = H$ ;  $R^3$ ,  $R^4 = -C_5H_{11}$ -t C-22:  $R^1$ ,  $R^2 = -C_2H_5$ ;  $R^3$ ,  $R^4 = -C_5H_{11}$ -t C-23:  $R^1 = -C_2H_5$ ;  $R^2 = -C_4H_9$ ;  $R^3$ ,  $R^4 = -C_5H_{11}$ -t C-24:  $R^1 = -C_2H_5$ ;  $R^2 = -C_4H_9$ ;  $R^3$ ,  $R^4 = C_4H_9$ -t

C-25:  $R^1$ ,  $R^2 = -C_5H_{11}$ -t;  $R^3 = -C_4H_9$ ;  $R^4 = H$ ;  $R^5 = -C_3F_7$ C-26:  $R^1 = -NHSO_2$ - $C_4H_9$ ;  $R^2 = H$ ;  $R^3 = -C_{12}H_{25}$ ;  $R^4 = Cl$ ;  $R^5 = Phenyl$ C-27:  $R^1$ ,  $R^2 = -C_5H_{11}$ -t;  $R^2 = Cl$ ,  $R^3 = -C_3H_7$ -i;  $R^4 = Cl$ ;  $R^5 = Pentafluorphenyl$ C-28:  $R^1 = -C_5H_{11}$ -t;  $R^2 = Cl$ ;  $R^3 = -C_6H_{13}$ ;  $R^4 = Cl$ ;  $R^5 = -2$ -Chlorphenyl

Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder der Pyrazoloazole; geeignete Beispiele hierfür sind

55

50

5

15

20

25

35

40

5 M-1: 
$$R^1 = -0 - CH - CH_2 - 0 - C_4H_9 - t$$
;  $R^2 = H$ 
CH<sub>3</sub>

10 M-2: 
$$R^1 = -CH-O$$
 OH ;  $R^2 = H$   $C_{12}H_{25}$   $C_4H_9-t$ 

$$M-3: R^1 = -C_{13}H_{27}; R^2 = H$$

M-4: 
$$R^1 = -\rho C_{16} H_{33}$$
;  $R^2 = H$ 

$$M-5: R^1 = -C_{13}H_{27}; R^2 = -S \xrightarrow{C_8H_{17}-t} OC_4H_9$$

$$^{30}$$
 M-6:  $R^1 = -CH-O$  OH ;  $R^2 = -S$   $-CH(CH_3)_2$ 
25  $C_{12}H_{25}$   $C_4H_9-t$ 

M-7: 
$$R^1 = -C_9H_{19}$$
;  $R^2 = -S$ 

N( $C_4H_9$ )

45 M-8: 
$$R^1 = -CH-O$$
;  $R^2 = -N$   
 $C_2H_5$   $C_{15}H_{31}$ 

 $\mathbb{R}^{1}-\mathbb{NH}$ 

$$_{40}$$
 M-11:  $R^1 = -so_2$   $-oc_{12}H_{25}$ ;  $R^2 = H$ 

$$M-12: R^{1} = -CO-CH_{2}-O - C_{5}H_{11}-t; R^{2} = F$$

M-13: 
$$R^1 = -CO-CH-O-C_5H_{11}-t$$
;  $R^2 = H_{11}$ 

$$C_5H_{11}-t$$

M-14:  $R^1 = -CO-CH-O-C_5H_{11}-t$ ;

$$R^2 = -0 - COOC_2H_5$$

M-18: 
$$R^1 =$$

$$-(CH_2)_3 \longrightarrow NHCO-CH-O \longrightarrow SO_2 \longrightarrow OCH_2$$

$$C_{12}H_{25}$$

$$R^2 = -CH_3$$

$$M-19: R^1 = -(CH_2)_3$$
 $NHSO_2$ 
 $OC_{12}H_{25}$ 
 $R^2 = -CH_3$ 

40 M-20: 
$$R^1 = -CH - CH_2 - NH - SO_2 \longrightarrow OC_8 H_{17}$$
 $CH_3$ 
 $C_8 H_{17} - t$ 
 $C_8 H_{17} - t$ 
 $C_8 H_{17} - t$ 

M-21: 
$$R^1 = -(CH_2)_3$$
 NHCO-CH-O-SO<sub>2</sub>NH-OH
 $C_{12}H_{25}$ 

Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des  $\alpha$ -Acylacetamids; geeignete Beispiele hierfür sind  $\alpha$ -Benzoylacetanilidkuppler und  $\alpha$ -Pivaloylacetanilidkuppler der Formeln

Y-1: 
$$R^1 = -C_4H_9-t$$
;  
 $R^2 = -N - CH_2$ ;  $R^3 = C1$ ;  $R^4 = H$ ;  
 $R^5 = -NHCO-CH-O$   $C_5H_{11}-t$   
 $R^5 = -NHCO-CH-O$   $C_2H_5$   
Y-2:  $R^1 = -C_1_6H_{33}$ ;  $R^2 = -O$   $COOH$ ;  
 $R^3 = -OC_{16}H_{33}$ ;  $R^4 = H$ ;  
 $R^5 = -SO_2N(C_2H_5)$ ;  
 $R^2 = -O$   $SO_2$   $CCH_2$  ;  $R^3 = C1$   
 $R^4 = H$ ;  $R^5 = -NHSO_2-C_{16}H_{33}$   
Y-4:  $R^1 = -C_4H_9-t$ ;  
 $R^2 = -N - CH_2$  ;  $R^3 = C1$ ;  
 $R^4 = H$ ;  $R^5 = -COOC_{12}H_{25}$   
 $R^4 = H$ ;  $R^5 = -COOC_{12}H_{25}$   
Y-5:  $R^1 = -C_4H_9-t$ ;  
 $R^2 = -O$   $SO_2$   $CCH_2$  ;  $R^3 = C1$ ;

$$R^{4} = H; \quad R^{5} = -NHCO(CH_{2})_{3} - 0 \longrightarrow C_{5}H_{11} - t$$

$$Y^{-6}: \quad R^{1} = -C_{4}H_{9} - t;$$

$$R^{2} = -0 \longrightarrow COOH; \quad R^{3} = C1; \quad R^{4} = H;$$

$$R^{5} = -NHCO(CH_{2})_{3}O \longrightarrow C_{5}H_{11} - t$$

$$Y^{-7}: \quad R^{1} = -C_{4}H_{9} - t;$$

$$R^{2} = -0 \longrightarrow SO_{2} \longrightarrow OH; \quad R^{3} = C1;$$

$$R^{4} = H; \quad R^{5} = -NHSO_{2} - C_{16}H_{33}$$

$$Y^{-8}: \quad R^{1} = -C_{4}H_{9} - t;$$

$$R^{2} = -NHCOCH - C_{5}H_{11} - t$$

$$R^{5} = -NHCOCH - C_{5}H_{11}$$

$$R^{4} = H; R^{5} = -SO_{2}NHCOC_{2}H_{5}$$

$$Y-10: R^{1} = -C_{4}H_{9}-t;$$

$$R^{2} = -N + CO(CH_{2})_{3}-O + C_{5}H_{11}-t$$

$$Y-11: R^{1} = -C_{4}H_{9}-t;$$

$$R^{2} = -N + CO(CH_{2})_{3}-O + C_{5}H_{11}-t$$

$$R^{3} = -C_{4}H_{9}-t;$$

$$R^{5} = -COOCH-COOC_{12}H_{25}$$

$$C_{4}H_{9}$$

$$Y-12: R^{1} = -C_{4}H_{9}-t;$$

$$R^{2} = -N + CO(CH_{2})_{3}-O + C_{5}H_{11}-t$$

$$R^{5} = -NHCO(CH_{2})_{3}-O + C_{5}H_{11}-t$$

$$R^{5} = -SO_{2}NHCH_{3}$$

$$R_{3} = -NHCO(CH_{2})_{3}-O \longrightarrow C_{5}H_{11}-t$$

$$R^{1} = -C_{4}H_{9}-t;$$

$$R^{2} = -NHCO(CH_{2})_{3}-O \longrightarrow C_{5}H_{11}-t$$

$$R^{5} = -NHCO(C$$

$$R^3 = OCH_3$$
;  $R^4 = H$ ;  $R^5 = -NH-CO-CH_2-CH-COOH$   
 $C_{18}H_{35}$ 

7-18: 
$$R^1 = - C_{16}H_{33}$$
;  $R^2 = - N_{N-CH_3}$ 

CH<sub>3</sub>
0

$$R^3 = C1; R^4, R^5 = -OCH_3$$

$$Y-19: R^1 = OC_{16}H_{33}; R^2 = -N$$

$$R^3 = -OCH_3$$
;  $R^4 = H$ ;  $R^5 = -SO_2N(CH_3)_2$ 

25 Y-20: 
$$R^1 = - OCH_3$$
;

$$R^{2} = -N ;$$

$$CO_{2}-CH_{2}-CH(CH_{3})_{2}$$

$$R^3 = -OCH_3; R^4 = H;$$

$$C_5H_{11}-t$$
 $R_5 = -NHCO(CH_2)_3O$ 
 $C_5H_{11}-t$ 

Y-21: 
$$R^1 = - OCH_3$$
;  $R^2$ ,  $R^4 = H$ ;

$$R^3 = -0C_{16}H_{33} / -0C_{18}H_{37} (7 : 3);$$
  
 $R^5 = -so_2 - NH - CH_3$ 

Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch ûm 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), und die Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbentwickleroxidationsprodukten im wesentlichen farblose Produkte ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbentwickleroxidationsprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei entweder direkt oder nachdem aus dem primär abgespaltenen Rest eine oder mehrere weitere Gruppen abgespalten worden sind (z.B. DE-A-27 03 145, DE-A-28 55 697, DE-A-31 05 026, DE-A-33 19 428), eine bestimmte erwünschte fotografische Wirksamkeit entfaltet, z.B. als Entwicklungsinhibitor oder -accelerator. Beispiele für solche 2-Äquivalentkuppler sind die bereits erwähnten DIR-Kuppler wie auch DAR-bzw. FAR-Kuppler, die ein Entwick lungsbeschleunigungsmittel oder ein Schleiermittel freisetzen und zur Steigerung der Empfindlichkeit, des Kontrastes und der maximalen Dichte eingesetzt werden können. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise in DE-A-25 34 466, 32 09 110, 33 33 355, 34 10 616, 34 29 545, 34 41 823, in EP-A-89 834, 110 511, 118 087, 147 765 und in US-A-4 618 572 und 4 656 123 beschrieben.

Als Beispiel für den Einsatz von BAR-Kuppler (Bleach Accelerator Releasing Coupler) wird auf EP-A-0 193 389 verwiesen.

Es kann vorteilhaft sein, die Wirkung einer aus einem Kuppler abgespaltenen fotografisch wirksamen Gruppe dadurch zu modifizieren, daß eine intermolekulare Reaktion dieser Gruppe nach ihrer Freisetzung mit einer anderen Gruppe gemäß DE-A-35 06 805 eintritt.

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-15 47 640).

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

Das Material kann weiterhin von Kupplern verschiedene Verbindungen enthalten, die beispielsweise einen Entwicklungsinhibitor, einen Entwicklungsbeschleuniger, einen Bleichbeschleuniger, einen Entwickler, ein Silberhalogenidlösungsmittel, ein Schleiermittel oder ein Antischleiermittel in Freiheit setzen können, beispielsweise sogenannte DIR-Hydrochinone und andere Verbindungen, wie sie beispielsweise in US-A-4 636 546, 4 345 024, 4 684 604 und in DE-A-31 45 640, 25 15 213, 24 47 079 und in EP-A-198 438 beschrieben sind. Diese Verbindungen erfüllen die gleiche Funktion wie die DIR-, DAR- oder FAR-Kuppler, außer daß sie keine Kupplungsprodukte bilden. Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise in DE-C-1 297 417, DE-A-24 07 569, DE-A-31 48 125, DE-A-32 17 200, DE-A-33 20 079, DE-A-33 24 932, DE-A-33 31 743, DE-A-33 40 376, EP-A-27 284, US-A-4 080 211 beschrieben. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden.

Die Einarbeitung der Kuppler oder anderer Verbindungen in Silberhalogenidemulsionsschichten kann in der Weise erfolgen, daß zunächst von der betreffenden Verbindung eine Lösung, eine Dispersion oder eine Emulsion hergestellt und dann der Gießlösung für die betreffende Schicht zugefügt wird. Die Auswahl des geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmittels 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-26 09 741 und DE-A-26 09 742 beschrieben.

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

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

Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Gießlösung eingebracht werden. Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A-25 41 230, DE-A-25 41 274, DE-A-28 35 856, EP-A-0 014 921, EP-A-0 069 671, EP-A-0 130 115, US-A-4 291 113.

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

Geeignete Ölbildner sind z.B. Phthalsäurealkylester, Phosphonsäureester, Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoesäureester, Amide, Fettsäureester, Trimesinsäureester, Alkohole, Phenole, Anilinderivate und Kohlenwasserstoffe.

Beispiele für geeignete Ölbildner sind Dibutylphthalat, Dicyclohexylphthalat, Di-2-ethylhexylphthalat, Decylphthalat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat, Tricyclohexylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Tridecylphosphat, Tributoxyethylphosphat, Trichlorpropylphosphat, Di-2-ethylhex-

ylphenylphosphat, 2-Ethylhexylbenzoat, Dodecylbenzoat, 2-Ethylhexyl-p-hydroxybenzoat, Diethyldodecanamid, N-Tetradecylpyrrolidon, Isostearylalkohol, 2,4-Diamylphenol, Dioctylacelat, Glycerintributyrat, Isostearyllactat, Trioctylcitrat, N,N-Dibutyl-2-butoxy-5-tert.-octylanilin, Paraffin, Dodecylbenzol und Diisopropylnaphthalin.

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.

Geeignete Mittel, die auch Scavenger oder EOP-Fänger genannt werden, werden in Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel VII, 17/842 (Februar 1979), und 18/716 (November 1979), Seite 650 sowie in EP-A-0 069 070, 0 098 072, 0 124 877 und 0 125 522 226 beschrieben.

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.

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandshalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D<sub>Min</sub>-Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißenstabilisierung sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide 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).

20

35

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, Styrylfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe und Azofarbstoffe. Von diesen Farbstoffen werden Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe und Merocyaninfarbstoffe besonders vorteilhaft verwendet.

Geeignete Weißtöner sind z.B. in Research Disclosure 17 643, Kapitel V, in US-A-2 632 701, 3 269 840 und in GB-A-852 075 und 1 319 763 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-33 31 542, DE-A-34 24 893, Research Disclosure 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 alkaliunlöslich 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.

Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißenstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers (Research Disclosure 17 643/1978, Kapitel VII) können den folgenden chemischen Stoffklassen angehören: Hydrochinone, 6-Hydroxychromane, 5-Hydroxycumarane, Spirochromane, Spiroindane, p-Alkoxyphenole, sterische gehinderte Phenole, Gallussäurederivate, Methylendioxybenzole, Aminophenole, sterisch gehinderte Amine, Derivate mit veresterten oder verätherten phenolischen Hydroxylgruppen, Metallkomplexe.

Verbindungen, die sowohl eine sterisch gehinderte Amin-Partialstruktur als auch eine sterisch gehinderte Phenol-Partialstruktur in einem Molekül aufweisen (US-A-4 268 593), sind besonders wirksam zur Verhinderung der Beeinträchtigung von gelben Farbbildern als Folge der Entwicklung von Wärme, Feuchtigkeit und Licht. Um die Beeinträchtigung von purpurroten Farbbildern, insbesondere ihre Beeinträchtigung als Folge der Einwirkung von Licht, zu verhindern, sind Spiroindane (JP-A-159 644/81) und Chromane, die durch Hydrochinondiether oder -monoether substituiert sind (JP-A-89 835/80) besonders wirksam.

Die Schichten des fotografischen Materials können mit den üblichen Härtungsmitteln gehärtet werden. Geeignete Härtungsmittel sind z.B. Formaldehyd, Glutaraldehyd und ähnliche Aldehydverbindungen, Diace-

tyl, 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-2 983 611); 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 Mucochlorsäure; 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 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 reagieren.

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).

Farbfotografische Negativmaterialien werden üblicherweise durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Wässern oder durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Stabilisieren ohne nachfolgende Wässerung verarbeitet, wobei Bleichen und Fixieren zu einem Verarbeitungsschritt zusammengefaßt sein können. Als Farbentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethin- bzw. Indophenolfarbstoffen 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-methansulfonamidoethyl)-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 in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3106 (1951) und G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seite 545 ff. beschrieben.

Nach der Farbentwicklung kann ein saures Stoppbad oder eine Wässerung folgen.

Üblicherweise wird das Material unmittelbar nach der Farbentwicklung gebleicht und fixiert. Als Bleichmittel können z.B. Fe(III)-Salze und Fe(III)-Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Eisen-(III)-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B. von Ethylendiamintetraessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignete als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate und Peroxide, z.B. Wasserstoffperoxid.

Auf das Bleichfixierbad oder Fixierbad folgt meist eine Wässerung, die als Gegenstromwässerung ausgeführt ist oder aus mehreren Tanks mit eigener Wasserzufuhr besteht.

Günstige Ergebnisse können bei Verwendung eines darauf folgenden Schlußbades, das keinen oder nur wenig Formaldehyd enthält, erhalten werden.

Die Wässerung kann aber durch ein Stabilisierbad vollständig ersetzt werden, das üblicherweise im Gegenstrom geführt wird. Dieses Stabilisierbad übernimmt bei Formaldehydzusatz auch die Funktion eines Schlußbades.

Bei Farbumkehrmaterialien erfolgt zunächst eine Entwicklung mit einem Schwarz-Weiß-Entwickler, dessen Oxidationsprodukt nicht zur Reaktion mit den Farbkupplern befähigt ist. Es schließt sich eine diffuse Zweitbelichtung und dann Entwicklung mit einem Farbentwickler, Bleichen und Fixieren an.

10

#### Beispiel 1

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Colornegativfarbentwicklung wurde hergestellt (Schichtaufbau 1 A - Vergleich), indem auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat 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. Alle Silberhalogenidemulsionen waren pro 100 g AgNO3 mit 0,1 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden stabilisiert.

20

#### Schichtaufbau 1 A (Vergleich)

Schicht 1 (Antihaloschicht) schwarzes kolloidales Silbersol mit

25 0,2 g Ag

1,2 g Gelatine

0,10 g UV-Absorber UV-1

0,20 g UV-Absorber UV-2

0,02 g Trikresylphosphat (TKP)

30 0,03 g Dibutylphthalat (DBP)

Schicht 2 (Mikrat-Zwischenschicht)

Mikrat-Silberbromidiodidemulsion

(0,5 mol-% lodid;

mittlerer Korndurchmesser 0,07µm)

35 aus 0,25 g AgNO<sub>3</sub>, mit

1,0 g Gelatine

0,05 g Rotmaske RM-1

0,10 g TKP

Schicht 3 (1. rotsensibilisierte Schicht, gering empfindlich)

40 Silberbromidiodidemulsion, rotsensibilisiert (wie in Tabelle 1 angegeben) (4,0 mol-% lodid;

mittlerer Korndurchmesser 0,45 µm) aus 2,2 g AgNO<sub>3</sub>, mit

2,0 g Gelatine

0,60 g Cyankuppler C-19

0,05 g Rotmaske RM-1

45 0,03 g DIR-Kuppler DIR-1

0,52 g TKP

Schicht 4 (2. rotsensibilisierte Schicht, hochempfindlich)

Silberbromidiodidemulsion, rotsensibilisiert (wie in Tabelle 1 angegeben) (8,5 mol-% lodid;

mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm) aus 2,8 g AgNO<sub>3</sub>, mit

o 1,8 g Gelatine

0,15 g Cyankuppler C-4

0,15 g DBP

Schicht 5 (Zwischenschicht)

0,7 g Gelatine

55 0,2 g 2,5-Diisooctylhydrochinon

0,15 g DBP

Schicht 6 (1. grünsensibilisierte Schicht, gering empfindlich)

Silberbromidiodidemulsion, grünsensibilisiert (wie in Tabelle 1 angegeben) (4,5 mol-% lodid;

```
mittlerer Korndurchmesser 0,4 µm)
    aus 1,8 g AgNO<sub>3</sub>, mit
    1,6 g Gelatine
    0,60 g Magentakuppler M-23
5 0,05 g Gelbmaske YM-1
    0,03 g DIR-Kuppler DIR-2
    0,08 g DIR-Kuppler DIR-3
    0,11 g TKP
    0,12 g DBP
         Schicht 7 (2. grünsensibilisierte Schicht, hochempfindlich)
    Silberbromidiodidemulsion, grünsensibilisiert (wie in Tabelle 1 angegeben) (7,0 mol-% lodid;
    mittlerer Korndurchmesser 0,7 µm)
    aus 2,2 g AgNO<sub>3</sub>, mit
    1,4 g Gelatine
15 0,15 g Magentakuppler M-18
    0,03 g Gelbmaske YM-1
    0,75 g TKP
         Schicht 8 (Zwischenschicht)
    aus 0,5 g Gelatine
20 0,10 g 2,5-Diisooctylhydrochinon
    0,08 g DBP
         Schicht 9 (Gelbfilterschicht)
    gelbes kolloidales Silbersol
    mit 0,2 g Ag,
25 0,9 g Gelatine
    0,20 g 2,5-Diisooctylhydrochinon
    0,16 g TKP
         Schicht 10 (1. blauempfindliche Schicht, gering empfindlich)
    Silberbromidiodidemulsion, blausensibilisiert (wie in Tabelle 1 angegeben) (4,9 mol-% lodid;
30 mittlerer Korndurchmesser 0,45 μm) aus 0,6 g AgNO<sub>3</sub>, mit
    0,85 g Gelatine
    0,70 g Gelbkuppler Y-2
    0,50 g DIR-Kuppler DIR-3
     1,20 g TKP
         Schicht 11 (2. blauempfindliche Schicht, hochempfindlich),
    Silberbromidiodidemulsion, blausensibilisiert (wie in Tabelle 1 angegeben) (9,0 mol-% lodid;
    mittlerer Korndurchmesser 0,9 µm) aus 1,0 g AgNO<sub>3</sub>, mit
    0,85 g Gelatine
    0,30 g Gelbkuppler Y-2
40 0,30 g TKP
         Schicht 12 (Schutz- und Härtungsschicht) Mikrat-Silberbromidiodidemulsion (0,5 mol-% lodid;
    mittlerer Karndurchmesser 0,07 µm) aus 0,5 g AgNO<sub>3</sub> mit
    1,2 g Gelatine
    0,4 g Härtungsmittel H-1
45 1,0 g Formaldehydfänger FF
         In Beispiel 1 werden außer den bereits erwähnten Kupplern folgende Verbindungen verwendet:
```

50

# UV-Absorber UV-1

Gewichtsverhältnis: x : y = 7:3

UV-Absorber UV-2

 $C_2H_5$  N-CH=CH-CH=C  $C_2H_5$   $C_2H_5$ 

# Rotmaske RM-1

CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-0 
$$C_5H_{11}$$
-t

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-t

OH NHCOCH<sub>3</sub>

NaO<sub>3</sub>S SO<sub>3</sub>Na

# Gelbmaske YM-1

# Formaldehydfänger FF

# Härtungsmittel H-1

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{=CH-SO}_2\text{-CH}_2\text{-CONH-CH}_2\\ \text{CH}_2\text{=CH-SO}_2\text{-CH}_2\text{-CONH-CH}_2 \end{array}$$

Hier und in Beispiel 2 werden ferner folgende DIR-Kuppler verwendet.

15 DIR-2

DIR-3

30

35

Als Sensibilisierungsfarbstoffe für die Hauptspektralbereiche werden hier und in den folgenden Beispielen die nachstehend angegebenen Farbstoffe verwendet.

# Rotsensibilisatoren:

RS-11

<sup>15</sup> RS-12

·

. 

$$\begin{array}{c|c} \text{CH}_3 & \text{Se} & \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2 & \text{SSO}_3 & \text{K} & \text{CH}_2 & \text{SSO}_3 & \text{CH}_3 \\ \end{array}$$

# Grünsensibilisatoren:

# Blausensibilisatoren:

## Schichtaufbau 1B

Wie Schichtaufbau 1A, wobei jedoch 35 % der Silberhalogenidkörner in den Schichten 3, 4, 6, 7, 10 und 11 zusätzlich spektral sensibilisiert werden wie in Tabelle 1 unter "Lückensensibilisierung" angegeben.

Zur Bestimmung der Wirklichkeitstreue der Farbwiedergabe wurde eine Methode angewendet, wie sie in DE-A-37 00 419, S. 7, Zeile 25 bis 65, beschrieben ist.

Hierzu wurden Proben der Schichtaufbauten 1A und 1B jeweils durch sehr schmalbandige Spektralfilter (z.B. durch Interferenzfilter, Spektralbreite  $\Delta\lambda \le 10$  nm) mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge (von 400 bis 700 nm) durch einen grünen Stufenkeil belichtet und danach in einem Color-Negativ-Verarbeitungsprozeß verarbeitet, der in "The British Journal of Photography", 1974, Seiten 597 und 598 beschrieben ist. Die Dichtestufe mit Farbdichte = 1,0 (gemessen über Schleier) des Farbnegativs wurde dann wie in DE-A-37

00 419 beschrieben, auf Color-Negativ-Papier kopiert und die dominante Wellenlänge der Positiv-Kopie gegen die Wellenlänge des auf die Proben 1A und 1B aufbelichteten Lichts aufgetragen. (siehe Abb. 5A und 5B).

Abweichungen von der in diesen Diagrammen unter 45° ansteigenden Geraden zeigen Abweichungen von "wirklichkeitsgetreuer Farbwiedergabe" an; man erkennt aus diesen Abbildungen, daß die Abweichungen bei dem erfindungsgemäßen Material 1B wesentlich kleiner sind als bei dem Vergleichsmaterial 1A.

Tabelle 1

10	Schichtaufbau	1A (Vergleich) nur Hauptsensibilisierung		1B (Erfindung)  Hauptsensibilisierung wie 1A  Lückensensibilisierung zusätzlich				
15				Lücke B <sub>L</sub> /G <sub>s</sub>		Lücke G <sub>L</sub> /R <sub>S</sub>		
		Farbst.	μmol/mol Ag	Farbst.	μmol/mol Ag	Farbst.	μmol/mol Ag	
	3	RS-11 RS-12	89 268	-		LS-12	102	
20	4	RS-11 RS-12	52 156	-	-	LS-12	59	
	6	GS-11 GS-12	137 237	LS-3	102	LS-12	102	
25	7	GS-11 GS-12	79 157	LS-3	59	LS-12	59	
	10 11	BS-11 BS-11	363 185	LS-3 LS-3	91 46	-		

30

35

## Beispiel 2

## Schichtaufbau 2A (Vergleich)

Schichtträger, Schichten 1 und 2, Mengenangaben und Stabilisierung der Emulsionen wie im Beispiel 1 Schicht 3 (1. rotsensibilisierte Schicht, gering empfindlich)

Silberbromidiodidemulsion vom core/shell-Typ

(4,5 mol-% lodid, 1,5 mol.-% Chlorid; mittlerer Korndurchmesser 0,4 μm), rotsensibilisiert wie in Tabelle 2 angegeben,

aus 2,6 g AgNO<sub>3</sub>, mit

1,8 g Gelatine

45 0,30 g Cyankuppler C-1

0,20 g Cyankuppler C-9

0,06 g Rotmaske RM-1

0,04 g DIR-Kuppler DIR-1

0,25 g TKP

0,25 g DBP

Schicht 4 (Zwischenschicht)

0,75 g Gelatine

0,06 g 2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon

0,04 g TKP

55 0,01 g DBP

Schicht 5 (1. grünsensibilisierte Schicht, gering empfindlich)

Silberbromidiodidemulsion vom core/shell-Typ,

5,0 mol-% lodid;

```
mittlerer Korndurchmesser 0,38 µm),
    grünsensibilisiert wie in Tabelle 2 angegeben,
    aus 2,0 g AgNO<sub>3</sub>, mit
    1,8 g Gelatine
    0,40 g Magentakuppler M-12
    0,18 g Gelbmaske YM-1
    0,03 g DIR-Kuppler DIR-2
    0,60 g TKP
        Schicht 6 (Gelbfilterschicht)
10 gelbes kolloidales Silbersol mit
    0,02 g Ag,
    0,8 g Gelatine
    0,15 g 2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon
    0,20 a TKP
        Schicht 7 (1. blauempfindliche Schicht, gering empfindlich)
15
    Silberbromidiodidemulsion vom core/shell-Typ
    5,5 mol-% lodid;
    mittlerer Korndurchmesser 0,32 µm),
    blausensibilisiert wie in Tabelle 2 angegeben,
20 aus 0,6 g AgNO<sub>3</sub>, mit
    1,8 g Gelatine
    0,90 g Gelbkuppler Y-17
    0,10 g DIR-Kuppler DIR-3
    0,25 g TKP
25 0,65 g Poly-ethylacrylat
        Schicht 8 (Zwischenschicht)
    wie Schicht 4
        Schicht 9 (2. rotempfindliche Schicht, hochempfindlich)
    Silberbromidemulsion (T-grains);
    (1,65 mol-% lodid;
    mittlerer Korndurchmesser (Fläche) 2,4 µm;
    mittleres Aspektverhältnis 1:12), rotsensibilisiert wie in Tabelle 2 angegeben,
    aus 2,0 g AgNO₃, mit
    1,8 g Gelatine
35 0,18 g Cyankuppler C-8
    0,03 g Rotmaske RM-1
    0,01 g DIR-Kupple DIR-3
    0,10 g TKP
        Schicht 10 (Zwischenschicht)
40 wie Schicht 4
        Schicht 11 (2. grünempfindliche Schicht, hochempfindlich)
    Silberbromidiodidemulsion (T-grains wie in Schicht 9),
    grünsensibilisiert wie in Tabelle 2 angegeben,
    aus g AgNO<sub>3</sub>, mit
45 g Gelatine
    g Magentakuppler M-17
    g Gelbmaske YM-1
    g DIR-Kuppler DIR-4
    g TKP
50 g DBP
        Schicht 12 (Gelbfilterschicht)
    wie Schicht 6
        Schicht 13 (2. blauempfindliche Schicht, hochempfindlich),
    Silberbromidiodidemulsion
    9,5 mol-% lodid;
    mittlerer Korndurchmesser 0,95 µm)
    blausensibilisiert wie in Tabelle 2 angegeben,
    aus 1,0 g AgNO₃, mit
```

1,2 g Gelatine

0,12 g Gelbkuppler Y-21

0,02 g DIR-Kuppler DIR-3

0,30 g TKP

Schicht 14 (Schutzschicht)

Mikrat-Silberbromidiodidemulsion (2,0 mol-% lodid, mittlerer Korndurchmesser 0,06  $\mu$ m aus 0,5 g AgNO<sub>3</sub> mit

1,0 g Gelatine

0,60 g Formaldehydfänger FF,

10 0,20 g UV-Absorber wie im Beispiel 1, Schicht 1

0,20 g DBP

Schicht 15 (Härtungsschicht)

1,5 g Gelatine

0,7 g Härtungsmittel

15 (CAS Reg.-No. 65411-60-1)

## Schichtaufbau 2B (Erfindung)

Wie Schichtaufbau 2A, jedoch mit zusätzlicher Lückensensibilisierung der Schichten 3, 5, 7, 9, 11 und 13 wie in Tabelle 2 angegeben.

Belichtung, Verarbeitung und Auswertung erfolgten wie im Beispiel 1. Das Ergebnis ist in Fig. 6A (Vergleichsschichtenaufbau 2A) und 6B (erfindungsgemäßer Schichtenaufbau 2B) dargestellt; Erläuterung siehe Beispiel 1.

Tabelle 2

	Schichtaufbau	2A (Vergleich) nur Hauptsensibilisierung		2B (Erfindung)  Hauptsensibilisierung wie 1A  Lückensensibilisierung zusätzlich				
30								
		-		Lücke B <sub>L</sub> /G <sub>S</sub>		Lücke G <sub>L</sub> /R <sub>S</sub>		
35		Farbst.	μmol/mol Ag	Farbst.	µmol/mol Ag	Farbst.	μmol/mol Ag	
	3	RS-13 RS-14	137 273	•		LS-19	102	
40	9	RS-13 RS-14	117 233	-		LS-19	88	
	5	GS-13 GS-14	288 144	LS-2	108	LS-19	108	
	11	GS-13 GS-14	233 117	LS-2	88	LS-19	88	
45	7	BS-12	514	LS-2	128	-		
	13	BS-12	176	LS-2	44	-		

50

25

## Beispiel 3

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Umkehrfarbentwicklung wurde hergestellt (Schichtaufbau 3A - Vergleich), indem auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO<sub>3</sub> angegeben. Alle Silberhalagenidemulsionen waren pro 100 g AgNO<sub>3</sub> mit 0,1 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden stabilisiert.

## Schichtaufbau 3 A (Vergleich) Schicht 1 (Antihaloschicht) schwarzes kolloidales Silbersol mit 0,33 g Ag 1,5 g Gelatine Schicht 2 (Zwischenschicht) 0,6 g Gelatine Schicht 3 (1. rotsensibilisierte Schicht, gering empfindlich) 10 Silberbromidiodidemulsion (5,5 mol-% lodid; mittlerer Korndurchmesser 0,25 µm), rotsensibilisiert wie in Tabelle 3 angegeben, aus 0,98 g AgNO<sub>3</sub>, mit 0,81 g Gelatine 0,26 g Cyankuppler C-25 Schicht 4 (2. rotsensibilisierte Schicht, hochempfindlich) 15 Silberbromidiodidemulsion (6,5 mol-% lodid; mittlerer Korndurchmesser 0,6 µm) rotsensibilisiert wie in Tabelle 3 angegeben, aus 0,85 g AgNO<sub>3</sub>, mit 0,7 g Gelatine 20 0,58 g Cyankuppler C-25 Schicht 5 (Zwischenschicht) 2,0 g Gelatine Schicht 6 (1. grünsensibilisierte Schicht, gering empfindlich) Silberbromidiodidemulsion (4,8 mol-% lodid; mittlerer Korndurchmesser 0,28 µm), grünsensibilisiert wie in Tabelle 3 angegeben, aus 0,94 g AgNO<sub>3</sub>, mit 0,77 g Gelatine 0,30 g Magentakuppler M-12 Schicht 7 (2. grünsensibilisierte Schicht, hochempfindlich) Silberbromidiodidemulsion (4,3 mol-% lodid; mittlerer Korndurchmesser 0,65 µm), grünsensibilisiert wie in Tabelle 3 angegeben, aus 0,94 g AgNO<sub>3</sub>, mit 0,87 g Gelatine 0,64 g Magentakuppler M-12 Schicht 8 (Zwischenschicht) 0,8 g Gelatine Schicht 9 (Gelbfilterschicht) gelbes kolloidales Silbersol mit 40 0,2 g Ag, 0,9 g Gelatine Schicht 10 (1. blauempfindliche Schicht, gering empfindlich) Silberbromidiodidemulsion (4,9 mol-% lodid; mittlerer Korndurchmesser 0,35 µm), blausensibilisiert wie in Tabelle 3 angegeben, aus 0,76 g AgNO<sub>3</sub>, mit 0,56 g Gelatine 0,47 g Gelbkuppler Y-3 Schicht 11 (2. blauempfindliche Schicht, hochempfindlich), Silberbromidiodidemulsion (3,3 mol-% lodid; mittlerer Korndurchmesser 0,78 µm), blausensibilisiert wie in Tabelle 3 angegeben, aus 1,3 g AgNO<sub>3</sub>, mit 0,76 g Gelatine 1,42 g Gelbkuppler Y-3 Schicht 12 (Schutzschicht) 1,2 g Gelatine Schicht 13 (Härtungsschicht) 1,5 g Gelatine

0,7 g Härtungsmittel

(CAS-Reg. No. 65411-60-1)

## Schichtaufbau 3B (Erfindung)

Wie Schichtaufbau 3A, jedoch wurden die Schichten 3, 4, 6, 7, 10 und 11 zusätzlich "lückensensibilisiert" wie in Tabelle 3 angegeben.

Belichtung der Proben von Schichtaufbau 3A und 3B erfolgte durch spektral enge Filter wie bei Beispiel 1 und 2, danach Verarbeitung in einem Colorumkehrverarbeitungsgang wie in "The British Journal of Photography", 1981, Seiten 889, 890, 910, 911 und 919 beschrieben und Auswertung wie bei Beispiel 1 und 2, jedoch wurden in diesem Fall die dominanten Wellenlängen unmittelbar an den verarbeiteten Proben 3A und 3B selbst bei den Farbdichten D = 1,0 ermittelt und nicht an einer Positiv-Kopie.

Das Ergebnis ist in Fig. 7A (Vergleichsschichtaufbau 3A) und in Fig. 7B (erfindungsgemäßer Schichtaufbau 3B) dargestellt; Erläuterung siehe Beispiel 1.

Tabelle 3

Schichtaufbau	3A (Vergleich) nur Hauptsensibilisierung		3B (Erfindung)  Hauptsensibilisierung wie 3A  Lückensensibilisierung zusätzlich				
!							
			Lücke B <sub>L</sub> /G <sub>S</sub>		Lücke G <sub>L</sub> /R <sub>S</sub>		
	Farbst.	μmol/mol Ag	Farbst.	μmol/mol Ag	Farbst.	µmol/mol Ag	
3	RS-15	658	-		LS-13	164	
4	RS-15	357	-		LS-13	89	
6	GS-14 GS-15	253 507	LS-5	135	LS-13	190	
7	GS-14	109	LS-5	58	LS-13	82	
10	GS-15 BS-12	218 609	LS-5	108	-		
11	BS-12	271	LS-5	48	-		

## Ansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das für jeden der drei Hauptspektralbereiche Blau, Grün, Rot mindestens je eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, die für Licht des betreffenden Hauptspektralbereiches empfindlich ist (Hauptspektralempfindlichkeit) und mindestens eine farbgebende Verbindung zur Erzeugung eines zur Hauptspektralempfindlichkeit komplementärfarbigen Teilfarbenbildes enthält, gekennzeichnet durch eine oder mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten mit einer zusätzlichen Sensibilisierung für Licht aus der zwischen zwei benachbarten Hauptspektralbereichen sich erstreckenden Lücke (Nebenspektralempfindlichkeit) und die Fähigkeit, nach Belichtung mit Licht aus dieser Lücke durch Entwicklung ein zur Nebenspektralempfindlichkeit komplementärfarbiges Teilfarbenbild zu erzeugen.

- 2. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
- daß der Hauptspektralempfindlichkeit folgende Wellenlängenbereiche entsprechen:

λ < 480 nm Blau:

Grün: 520 nm  $< \lambda <$  580 nm

Rot: 620 nm  $< \lambda$ 

- daß der Nebenspektralempfindlichkeit der Wellenbereich

55 480 nm < λ < 520 nm

und/oder der Wellenlängenbereich

45

5

15

20

25

30

35

40

580 nm < λ < 620 nm

entspricht

- und daß der oder den Silberhalogenidemulsionsschichten mit der Nebenspektralempfindlichkeit Farbkuppler zugeordnet sind derart, daß nach Belichtung mit Licht aus einem der Nebenspektralempfindlichkeit entsprechenden Wellenlängenbereiche durch chromogene Entwicklung ein zur Nebenspektralempfindlichkeit komplementärfarbiges Teilfarbenbild erzeugt wird.

- 3. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzliche Sensibilisierung im Wellenlängenbereich von 480 bis 520 nm und/oder von 580 bis 620 nm (Nebenspektralempfindlichkeit) eine Überlappung der den beiden jeweils unmittelbar benachbarten Hauptspektralbereichen entsprechenden, bei Farbdichte = 1,0 gemessenen spektralen Empfindlichkeitskurven bewirkt, derart daß um durch Belichtung im Bereich der Nebenspektralempfindlichkeit eine Farbdichte = 1,0 zu erzeugen, höchstens 0,6 logarithmische Belichtungseinheiten (log I t) mehr erforderlich sind als erforderlich sind, um bei energiegleichem Spektrum die gleiche Farbdichte (Farbdichte = 1,0) durch Belichtung im Bereich einer der benachbarten Hauptspektralempfindlichkeiten zu erzeugen.
  - 4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen Interimageeffekt cyan (IIE<sub>C</sub>) von mindestens 20%, einen Interimageeffekt magenta (IIE<sub>M</sub>) von mindestens 20% und einen Interimageeffekt gelb (IIE<sub>Y</sub>) von mindestens 10%.
  - 5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzliche Sensibilisierung im Wellenlängenbereich 480-520 nm durch einen Lückensensibilisierungsfarbstoff (LS-Farbstoff) einer der allgemeinen Formeln I bis IX bewirkt wird

I

$$R^2$$
 $R^1$ 
 $R^5$ 
 $CH \oplus R^6$ 
 $R^4$ 

II

III

55

20

25

30

35

40

45

IV

10 N-R<sup>13</sup>

5

20

25

30

35

40

45

R<sup>14</sup> 0

VI

VII

VIII

50

10

5

worin bedeuten

 $R^7$ ,  $R^{10}$  -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H,

R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> H, -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub> oder Cl

R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> niederes Alkyl,

 $R^{13}$  -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CH<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOH oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H mit n = 1 - 3,

R<sup>14</sup> H, -CH<sub>3</sub>, Cl oder -OCH<sub>3</sub>,

R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> H, Cl, -CN, F oder -CF<sub>3</sub>, wobei mindestens einer der Reste R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> für einen von H verschiedenen Substituenten steht,

X, Y S, Se

Z 0, S

W O, S, Se

wobei in jeder der allgemeinen Formeln II, III und IV mindesten einer der darin enthaltenen Reste R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>10</sup> für Sulfopropyl steht.

6. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzliche Sensibilisierung im Wellenlängenbereich 580-620 nm durch einen Lückensensibilisierungsfarbstoff (LS-Farbstoff) einer der allgemeinen Formeln X bis XV bewirkt wird

35

30

X

40

45

50

ΧI

10

5

20

15

$$\mathbb{R}^{22} \xrightarrow{\mathbb{N}} \mathbb{C}^{\mathbb{C}^{2H_5}} \mathbb{R}^{\mathbb{N}}$$

30

35 <sub>R</sub>5

XIV

40

XV

50

45

worin bedeuten

 $-CH_{3},\ -C_{2}H_{5},\ -CH_{2}-CH_{2}-SO_{3}H,\ -CH_{2}-CH_{2}-SO_{3}H,\ -CH_{2}-CH$ CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-SO<sub>3</sub>H, wobei mindestens einer der Reste R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für Sulfoalkyl steht;

-CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>H,  $R^7$ 

R<sup>17</sup>, R<sup>19</sup> Cl oder -CN

CI, -CN, -CF3 sowie H nur für den Fall, daß  $R^{17}$ ,  $R^{19}$  = -CN  $R^{18}$ ,  $R^{20}$ 

H, CI, -CH3 oder -OCH3 R14, R21

 $R^{22}$  Cl,  $-C_6H_5$  oder  $-OCH_3$ ;

wobei in jeder der allgemeinen Formeln XII, XIII, XIV und XV mindestens einer der darin enthaltenen Reste  $R^5$  und  $R^7$  für Sulfopropyl steht.

- 7. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß der LS-Farbstoff in einer Silberhalogenidemulsionsschicht enthalten ist, die mindestens einen Farbkuppler zur Erzeugung eines zur durch den LS-Farbstoff bewirkten Nebenspektralempfindlichkeit komplementärfarbigen Teilfarbenbildes enthält.
- 8. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die den LS-Farbstoff enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht ein Gemisch von Farbkupplern zur Erzeugung der beiden Teilfarbenbilder enthält, die komplementärfarbig sind zu den beiden Hauptspektralempfindlichkeiten, die zur durch den LS-Farbstoff bewirkten Nebenspektralempfindlichkeit benachbart sind.
- 9. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht mit einer Empfindlichkeit für Licht eines ersten Hauptspektralbereiches (erste Hauptspektralempfindlichkeit) und mindestens einem Farbkuppler zur Erzeugung eines zur ersten Hauptspektralempfindlichkeit komplementärfarbigen Teilfarbenbildes und mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht mit einer Empfindlichkeit für Licht eines zweiten, zum ersten benachbarten Hauptspektralbereiches (zweite Hauptspektralempfindlichkeit) und mindestens einem Farbkuppler zur Erzeugung eines zur zweiten Hauptspektralempfindlichkeit komplementärfarbigen Teilfarbenbildes mit mindestens einem LS-Farbstoff zur Sensibilisierung für Licht aus der zwischen den beiden Hauptspektralbereichen sich erstrekkende Lücke (Nebenspektralempfindlichkeit) sensibilisiert sind.

25

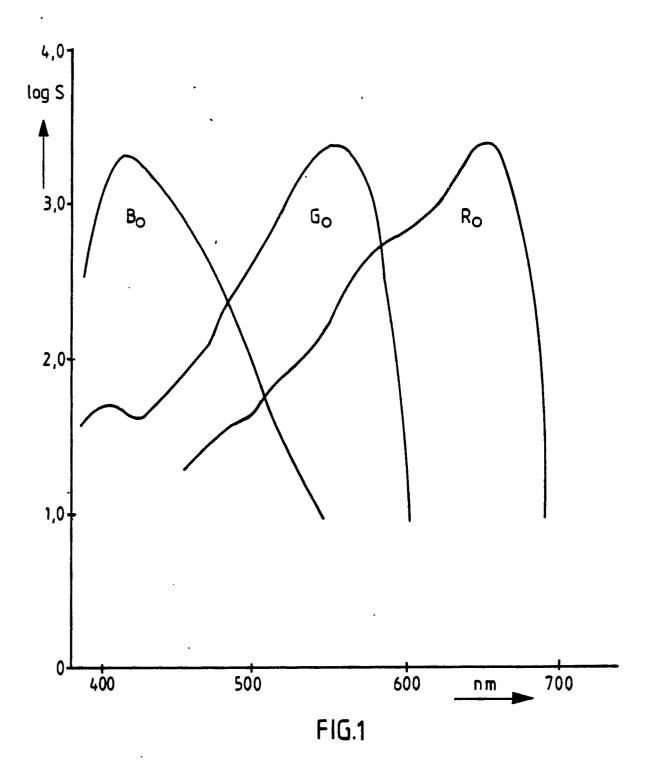
30

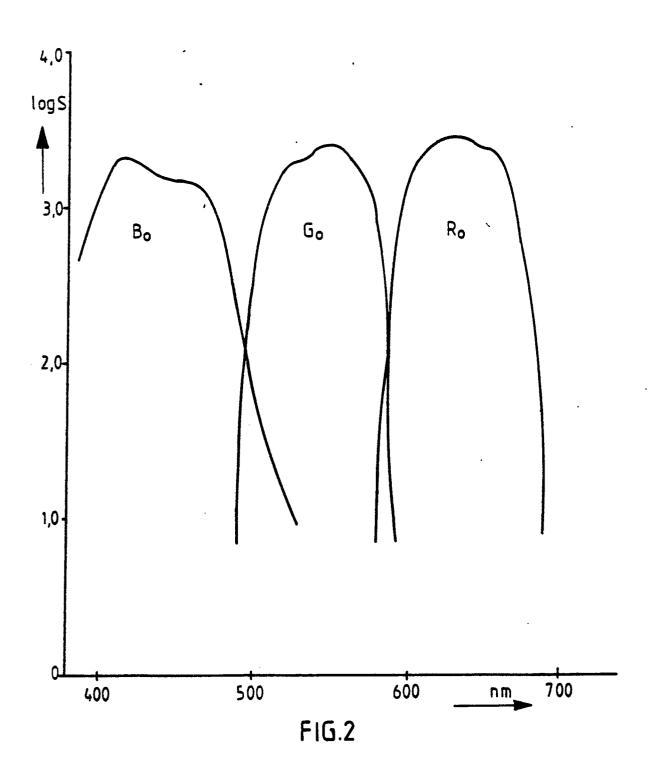
35

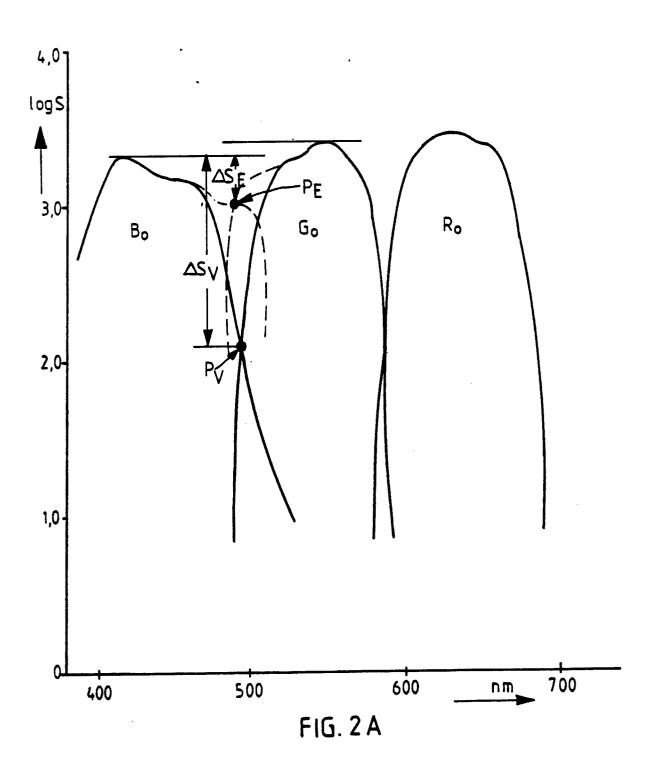
40

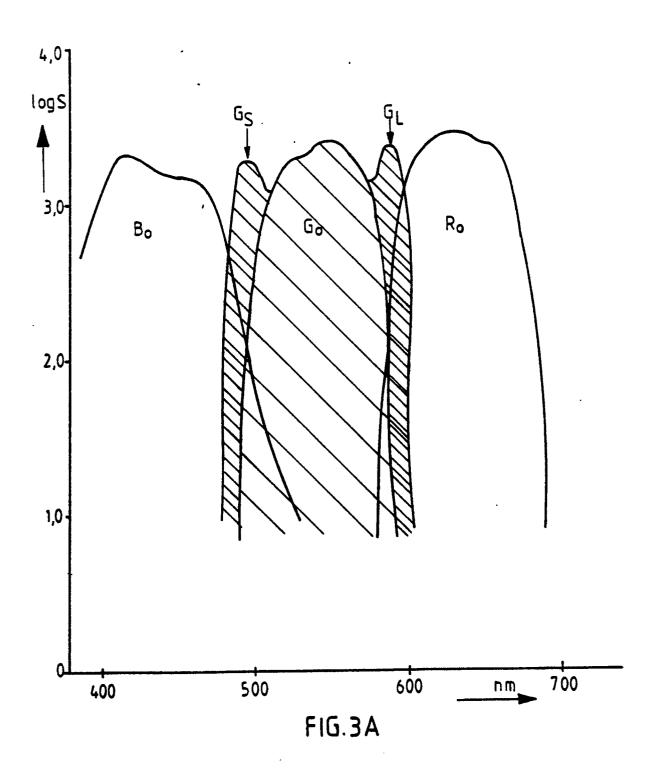
45

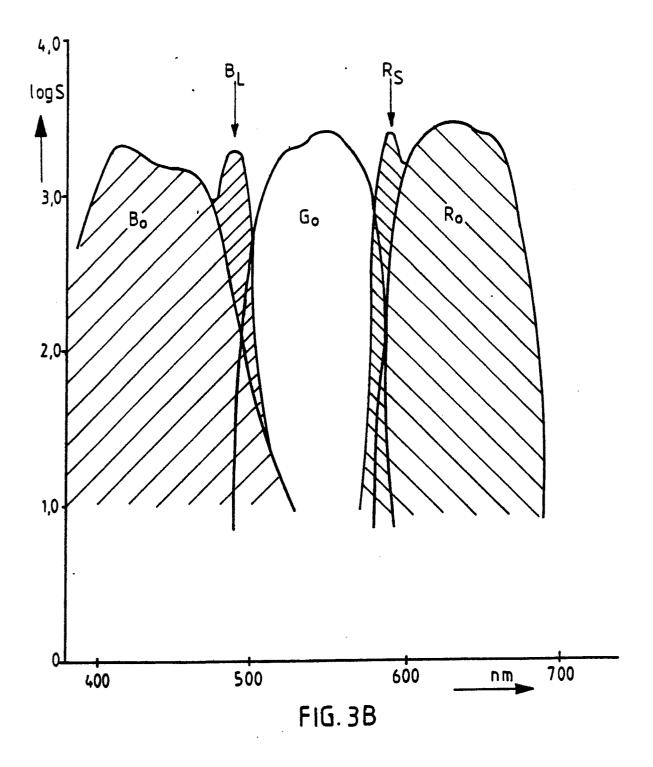
50

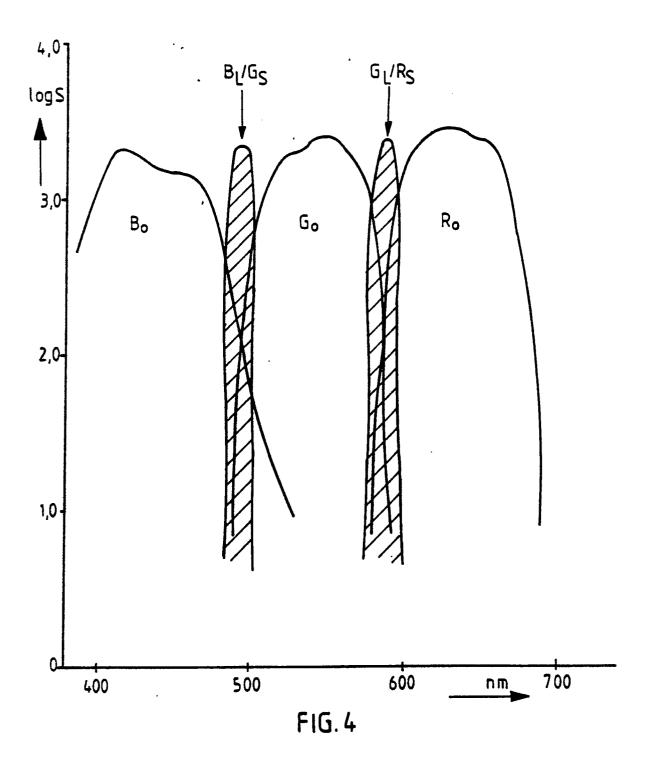












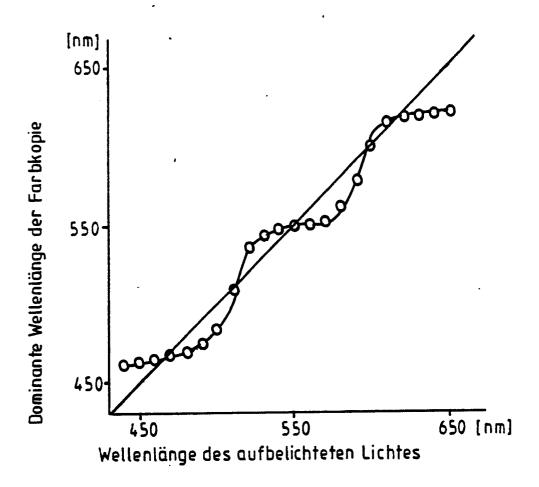


FIG.5 A

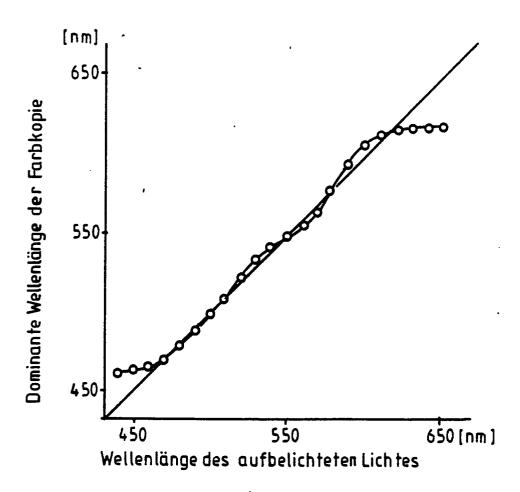


FIG.5 B

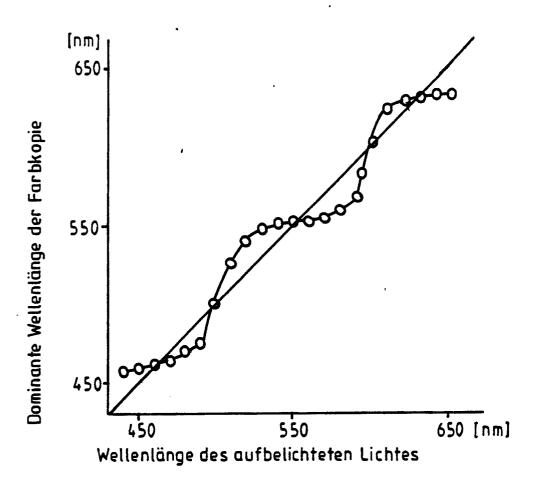


FIG. 6A

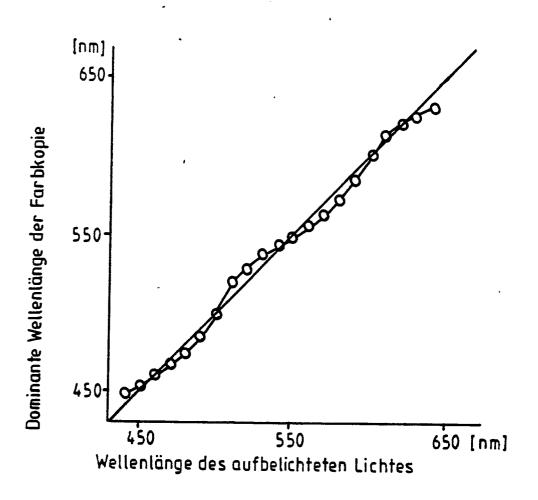


FIG. 6B

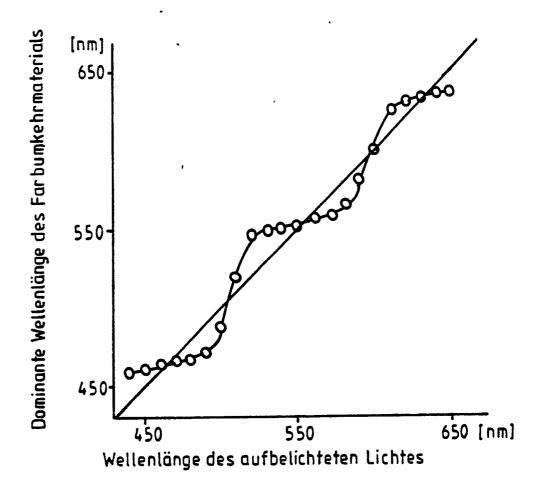


FIG.7A

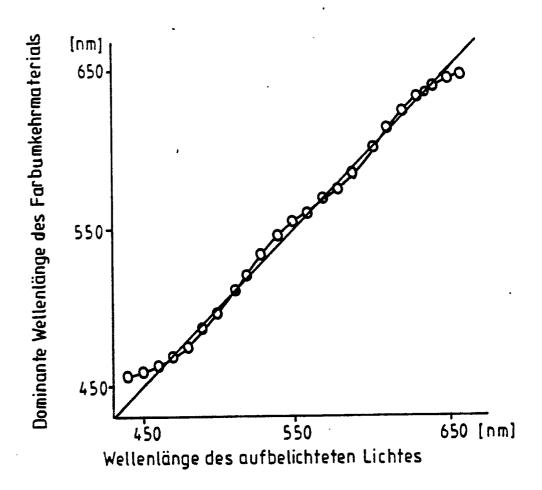


FIG.7 B