



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 413 204 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90114808.0**

51 Int. Cl.⁵: **G03C 7/30**

22 Anmeldetag: **02.08.90**

30 Priorität: **15.08.89 DE 3926849**

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.02.91 Patentblatt 91/08

D-5090 Leverkusen 1(DE)

64 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

72 Erfinder: **Endres, Lothar, Dr.**
Gerstenschlag 17
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Matejec, Reinhart, Dr.**
Hegelstrasse 25
D-5090 Leverkusen 1(DE)

54 **Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial.**

57 Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten für den roten, grünen und blauen Spektralbereich, denen Blaugrün-, Purpur- und Gelbkuppler komplementär zugeordnet sind, wobei wenigstens für einen Spektralbereich wenigstens drei Teilschichten unterschiedlicher Empfindlichkeit vorgesehen sind, die, vom Träger aus gesehen, mit zunehmender Entfernung eine höhere Empfindlichkeit aufweisen, und bei dem die höchstempfindliche Teilschicht tafelförmige Silberhalogenidkörner und wenigstens eine der mittelempfindlichen Teilschichten Silberhalogenidkörner mit geschichtetem Kornaufbau enthalten, zeichnet sich durch verbesserte Körnigkeit und verbesserte Farbwiedergabe aus.

EP 0 413 204 A2

FARBFOTOGRAFISCHES SILBERHALOGENIDMATERIAL

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Silberhalogenidnegativmaterial mit verbesserter Körnigkeit und verbesserter Farbwiedergabe.

Es ist aus DE-A-32 41 635 bekannt, bei mehrschichtigen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien die Empfindlichkeit und Schärfe durch den Einsatz von tafelförmigen Silberhalogenidkörnern zu steigern, das heißt, von Silberhalogenidkörnern, deren Dicke - bei einem Durchmesser von mindestens 0,6 Mikrometern - bei weniger als 0,5 Mikrometern liegt und die ein durchschnittliches Aspektverhältnis, definiert als das Verhältnis von Korndurchmesser zu Dicke von größer als 8 : 1 haben, wobei gilt, daß der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes.

Enthalten solche Materialien mindestens zwei Schichten unterschiedlicher Empfindlichkeit, die für den gleichen Spektralbereich sensibilisiert sind, enthält wenigstens die höchstempfindliche Schicht die vorstehend genannten tafelförmigen Silberhalogenidkörner.

Trotz der verbesserten Eigenschaften haben diese Materialien noch Nachteile, da Körnigkeit und Farbwiedergabe nicht den geforderten Ansprüchen entsprechen.

Aufgabe der Erfindung ist es, farbfotografische Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien zu schaffen, die bei verbesserter Empfindlichkeit und Schärfe auch hinsichtlich Körnigkeit und Farbwiedergabe verbessert sind, wobei als Maß für die Farbwiedergabe der Inter-Image-Effekt (IIE) dient.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird, wenn man wenigstens für einen Spektralbereich drei Schichten unterschiedlicher Empfindlichkeit vorsieht, die unterschiedliche Silberhalogenidemulsionen, unter anderem tafelförmige Silberhalogenidemulsionen, enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten für den roten, grünen und blauen Spektralbereich, denen Blaugrün-, Purpur- und Gelbkuppler komplementär zugeordnet sind, wobei wenigstens für einen Spektralbereich wenigstens drei Teilschichten unterschiedlicher Empfindlichkeit vorgesehen sind, die, vom Träger aus gesehen, mit zunehmender Entfernung eine höhere Empfindlichkeit aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß die höchst empfindliche Teilschicht tafelförmige Silberhalogenidkörner und wenigstens eine der mittelemfindlichen Teilschichten Silberhalogenidkörner mit geschichtetem Kornaufbau enthalten.

Vorzugsweise sind die grün- und/oder rotempfindlichen Schichten wenigstens dreischichtig aufgebaut, wobei die niedrigstempfindliche Teilschicht insbesondere eine Feinkornemulsion enthält, deren mittlerer kugeläquivalenter Korndurchmesser höchstens 0,40 µm beträgt.

Vorzugsweise sind wenigstens 80 Gew.-% der Silberhalogenidkörner einer der vorstehend angegebenen Teilschichten Körner des angegebenen Habitus, der angegebenen Strukturen bzw. der angegebenen Größe.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist sowohl die grünempfindliche als auch die rotempfindliche Schicht in wenigstens 3 Teilschichten aufgespalten. Ebenso ist bevorzugt, das Äquivalentverhältnis Farbkuppler zu Silberhalogenid in der Teilschicht mit der niedrigsten Empfindlichkeit größer und in der Teilschicht mit der höchsten Empfindlichkeit kleiner zu wählen als in wenigstens einer der mittelemfindlichen Teilschichten für den gleichen Spektralbereich.

Bevorzugt ist auch, in der Teilschicht niedrigster Empfindlichkeit und in der Teilschicht höchster Empfindlichkeit Kuppler einzuarbeiten, deren Kupplungsgeschwindigkeit größer ist als die der Kuppler der mittelemfindlichen Schichten für den gleichen Spektralbereich.

Die tafelförmigen Silberhalogenidkörner sind gekennzeichnet durch ein Aspektverhältnis (Definition wie DE-A-3 241 635) von mindestens 5 : 1, wobei der Anteil derartiger tafelförmiger Silberhalogenidkörner, definiert als Anteil der Projektionsfläche derartiger tafelförmiger Körner an der Projektionsfläche aller Silberhalogenidkörner der Emulsion, wenigstens 50 %, vorzugsweise wenigstens 70 %, insbesondere wenigstens 90 % beträgt. Der mittlere Durchmesser tafelförmiger Silberhalogenidkörner (Definition wie DE-A-32 41 635) beträgt vorzugsweise mindestens 1,5 µm. Die Halogenidverteilung der tafelförmigen Silberhalogenidkörner aus gemischten Silberhalogeniden kann homogen oder inhomogen sein, z.B. vom Kristallzentrum bis zum Rand der parallelen Kristallhauptflächen in mindestens zwei Zonen unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung unterteilt sein, wobei die Zonengrenze scharf oder fließend sein kann. Der Anteil der Zonen kann untereinander gleich oder verschieden sein, wobei von einer Zone erst dann gesprochen wird, wenn sie wenigstens 1 %, vorzugsweise wenigstens 5 % vom Gesamtkornvolumen ausmacht und in diesem Teilvolumen überall die gleiche Halogenid-Zusammensetzung vorliegt.

Die tafelförmigen Silberhalogenidkörner können aus 0 bis 15 Mol-% Silberiodid, 0 bis 100 Mol-% Silberbromid und 0 bis 100 Mol-% Silberchlorid bestehen. Bevorzugt sind Silberbromidiodidkörner mit

höchstens 15 Mol-% Silberiodid, wobei insbesondere in einer Zone, die nicht das Kristallzentrum oder der Kristallrand ist, der Silberiodidgehalt größer als im Kornzentrum oder am Kornrand ist.

Silberhalogenidkörner mit geschichtetem Kornaufbau sind solche, die mehr als ein Halogenid enthalten und eine nicht homogene Halogenidverteilung derart aufweisen, daß um einen Kern wenigstens eine Hülle mit vom Kern unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung angebracht ist. Die Grenzen zwischen Kern und Hülle bzw. zwischen je zwei Hüllen können scharf oder fließend sein. Von einem Kern bzw. einer Hülle kann erst dann gesprochen werden, wenn er (sie) wenigstens 5 % vom Gesamtvolumen ausmacht und in diesem Teilvolumen überall die gleiche Halogenidzusammensetzung vorliegt.

Die Körner mit geschichtetem Kornaufbau können tafelförmig oder kompakt sein, beispielsweise kubisch, oktaedrisch, tetradekaedrisch oder unregelmäßig. Sie haben vorzugsweise einen mittleren kugeläquivalenten Korndurchmesser (mittlerer Durchmesser der volumengleichen Kugel) von höchstens 0,6 µm. Die Korngrößenverteilung kann heterodispers oder homodispers sein, wobei von homodisperser Korngrößenverteilung dann gesprochen wird, wenn $S/\bar{r} \leq 0,15$ ist, wobei

$$\bar{r} \text{ (mittlerer Körnchendurchmesser)} = \frac{\sum n_i r_i}{\sum n_i} \text{ und}$$

$$S \text{ (Standardabweichung)} = \sqrt{\frac{\sum (r - r_i)^2 n_i}{\sum n_i}}$$

r_i die Größe eines einzelnen Körnchens und
 n_i die Anzahl an Körnchen einer Größe r_i bedeuten.

Bevorzugt sind homodisperse Silberhalogenidemulsionen. Die Silberhalogenidemulsionen mit geschichtetem Kornaufbau enthalten insbesondere 0 bis 10 Mol-% Silberiodid, 0 bis 99,5 Mol-% Silberbromid und 0 bis 99,5 Mol-% Silberchlorid.

Bevorzugt sind Silberbromidiodidemulsionen mit 0,5 bis 10 Mol-% Silberiodid, insbesondere 1 bis 5 Mol-% Silberiodid.

Die Kristalle der Silberhalogenidemulsion der Teilschicht mit der niedrigsten Empfindlichkeit der mindestens drei Teilschichten unterschiedlicher Empfindlichkeit für den gleichen Spektralbereich können tafelförmig oder kompakt mit homogener oder inhomogener Halogenidverteilung sein. Bei inhomogener Halogenidverteilung spricht man auch von geschichtetem Kornaufbau. Die kompakten Kristalle können beispielsweise kubischen, oktaedrischen, tetradekaedrischen oder unregelmäßigen Kristallhabitus haben. Bei den tafelförmigen Kristallen beträgt das mittlere Aspektverhältnis mindestens 5 : 1 und der mittlere Durchmesser höchstens 1 µm (Definitionen DE-A-32 41 635). Die Projektionsfläche dieser Körner macht wenigstens 50 % der Projektionsfläche aller Körner dieser Schicht aus. Die kompakte bzw. tafelförmige Emulsion besteht zu 0 bis 15 Mol-% aus Iodid, 0 bis 100 Mol-% aus Bromid und 0 bis 100 Mol-% aus Chlorid, vorzugsweise handelt es sich um eine Silberbromidiodidemulsion mit bis zu 15 Mol-% Silberiodid. Ihre Korngrößenverteilung kann homodispers oder heterodispers sein.

Es können in jeder der einzelnen Teilschichten auch 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.

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

Die Silberhalogenidemulsion wird im allgemeinen einer chemischen Sensibilisierung unter definierten Bedingungen - pH, pAg, Temperatur, Gelatine-, Silberhalogenid- und Sensibilisatorkonzentration - bis zum Erreichen des Empfindlichkeits- und Schleieroptimums unterworfen.

Die Verfahrensweise ist z.B. bei H. Frieser "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden" Seite 675-734, Akademische Verlagsgesellschaft (1968) beschrieben.

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

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, gegebenenfalls substituierte 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 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.). Neben natürlichen oberflächenaktiven Verbindungen, z.B. Saponin, finden hauptsächlich synthetische oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) Verwendung: nicht-ionische Tenside, z.B. Alkylenoxidverbindungen, Glycerinverbindungen oder Glycidolverbindungen, kationische Tenside, z.B. höhere Alkylamine, quartäre Ammoniumsalze, Pyridinverbindungen und andere heterocyclische Verbindungen, Sulfoniumverbindungen oder Phosphoniumverbindungen, anionische Tenside, enthaltend eine Säuregruppe, z.B. Carbonsäure-, Sulfonsäure-, eine Phosphorsäure-, Schwefelsäureester- oder Phosphorsäureestergruppe, ampholytische

Tenside, z.B. Aminosäure- und Aminosulfonsäureverbindungen sowie Schwefel- oder Phosphorsäureester eines Aminoalkohols.

Die fotografischen Emulsionen können unter Verwendung von Methinfarbstoffen oder anderen Farbstoffen spektral sensibilisiert werden. 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 z.B. Research Disclosure 17643/1978 in Abteilung 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-naphthothioaxa- 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 Apomercocyanine mit einer Rhodaningruppe.

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 widerstandsfähige 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. Es kann auch oxidierte Gelatine verwendet werden. 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.

Geeignete Träger zur Herstellung farbfotografischer Materialien sind z.B. Filme und Folien von halbsynthetischen und synthetischen Polymeren, wie Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylenterephthalat und Polycarbonat. Diese Träger können mit Farbstoffen und Pigmenten, beispielsweise Titandioxid, gefärbt sein. Sie können auch zum Zwecke der Abschirmung von Licht schwarz gefärbt sein. Die Oberfläche des Trägers wird im allgemeinen einer Behandlung unterzogen, um die Adhäsion der fotografischen Emulsionsschicht zu verbessern, beispielsweise einer Corona-Entladung mit nachfolgendem Antrags einer Substratschicht.

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

Den unterschiedlich sensibilisierten Emulsionsschichten werden nicht diffundierende monomere oder polymere Farbkuppler zugeordnet, die sich in der gleichen Schicht oder in einer dazu benachbarten Schicht befinden können. Gewöhnlich werden den rotempfindlichen Schichten Blaugrünkuppler, den grünempfindlichen Schichten Purpurkuppler und den blauempfindlichen Schichten Gelbkuppler zugeordnet.

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp, solche vom 2-Ureidophenoltyp und/oder vom 1,5-Aminonaphtholtyp werden für diese Erfindung bevorzugt; Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder der Pyrazoloazole, solche vom Acylaminopyrazolontyp und/oder Pyrazoloazolontyp werden für diese Erfindung bevorzugt; Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des α -Arylacetamids; solche vom α -Benzoylacetanilidtyp und/oder α -Pivaloylacetanilidtyp werden für diese Erfindung bevorzugt.

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), und die Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbwentwickleroxidationsprodukten im wesentlichen farblose Produkte ergeben. Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Material blaugrün kuppelnde Rotmaskenkuppler mit einer über Sauerstoff gebundenen Fluchtgruppe. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbwentwickleroxidationsprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei entweder direkt oder nachdem aus dem primär abgespaltenen Rest eine oder mehrere weitere Gruppen abgespalten worden sind (z.B. DE-A-27 03-145, DE-A-28 55 697, DE-A-31 05 026, DE-A-33 19 428), eine bestimmte erwünschte fotografische Wirksamkeit entfaltet, z.B. als Entwicklungsinhibitor oder -accelerator. Beispiele für solche 2-Äquivalentkuppler sind die bekannten DIR-Kuppler wie auch DAR- bzw. FAR-Kuppler.

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, 27 26 180, 36 26 219, 36 30 564, 36 36 824, 36 44 416 und 28 42 063 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 Farbwentwickler 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-157 146 und 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-167 168 und 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-115 304, 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 Iodidgehalt, 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 in der jeweiligen Schicht, in der er eingebracht ist, eine von der in dieser Schicht zu erzeugenden Farbe abweichende Farbe bei der Kupplung bildet.

Zur Steigerung der Empfindlichkeit, des Kontrastes und der maximalen Dichte können vor allem DAR- bzw. FAR-Kuppler eingesetzt werden, die einen Entwicklungsbeschleuniger oder ein Schleiermittel abspalten. 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

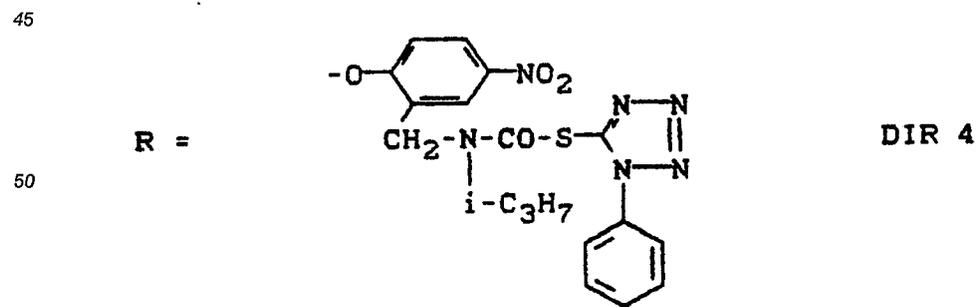
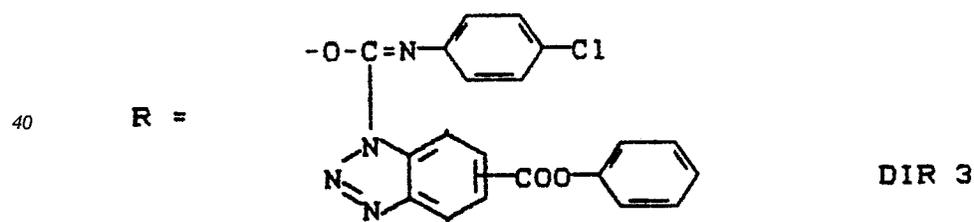
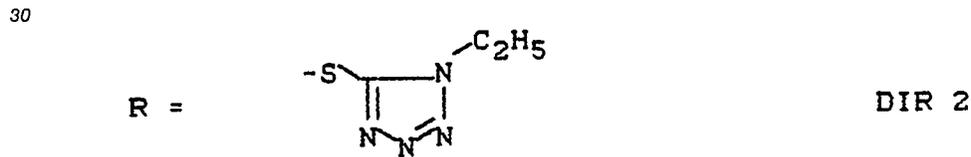
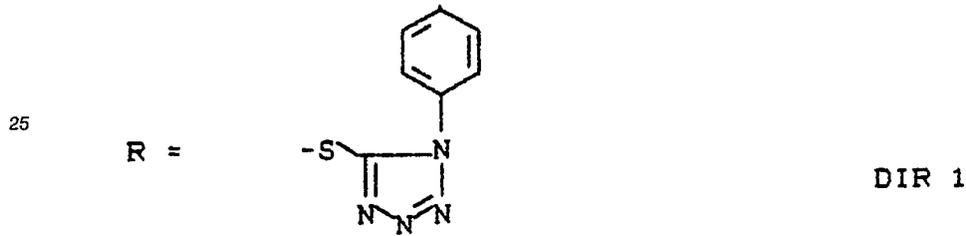
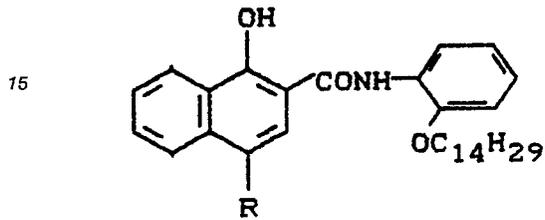
beschrieben.

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

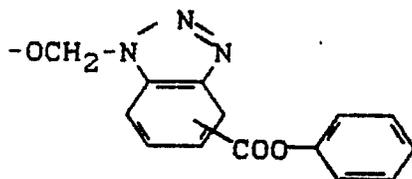
In der vorliegenden Erfindung werden besonders vorteilhaft DIR-Kuppler in der oder einer der mittel-empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten der wenigstens drei Teilschichten unterschiedlicher Empfindlichkeit aber gleicher spektraler Sensibilisierung eingesetzt, wobei DIR-Kuppler mit Inhibitoren hoher Diffusibilität besonders bevorzugt sind.

Beispiele für DIR-Kuppler sind:



55

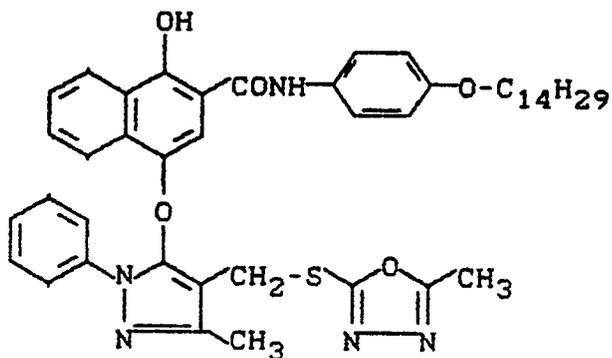
R =



DIR 5

5

10

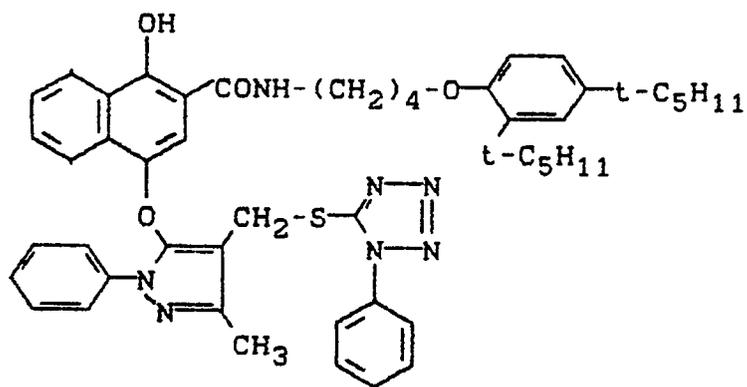


DIR 6

15

20

25

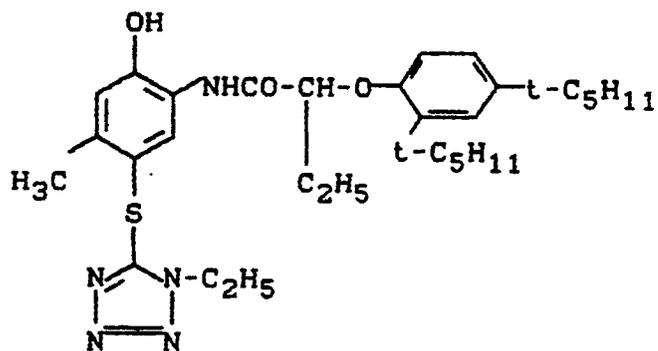


DIR 7

30

35

40



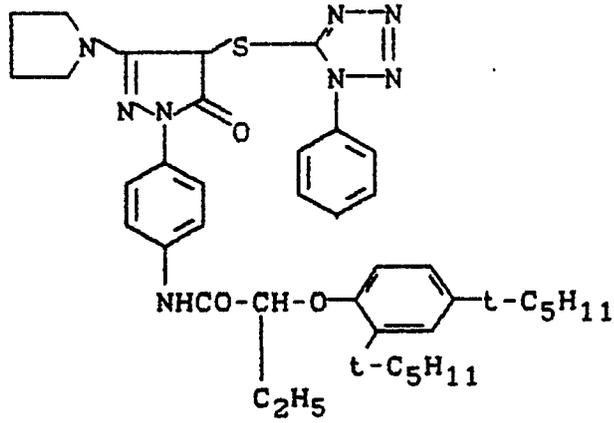
DIR 8

45

50

55

5

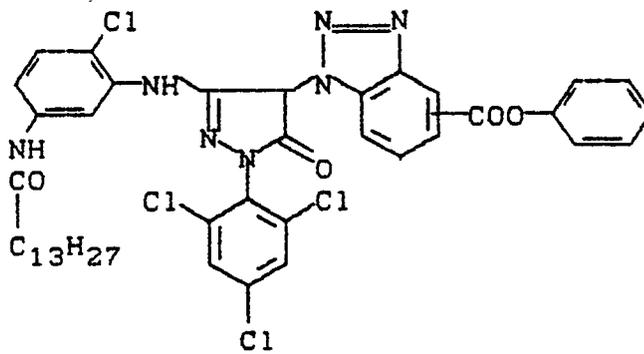


DIR 9

10

15

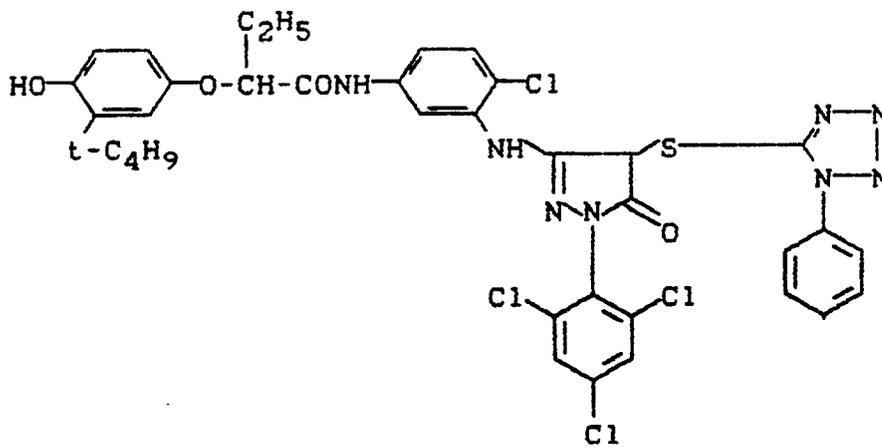
20



DIR 10

25

30



DIR 11

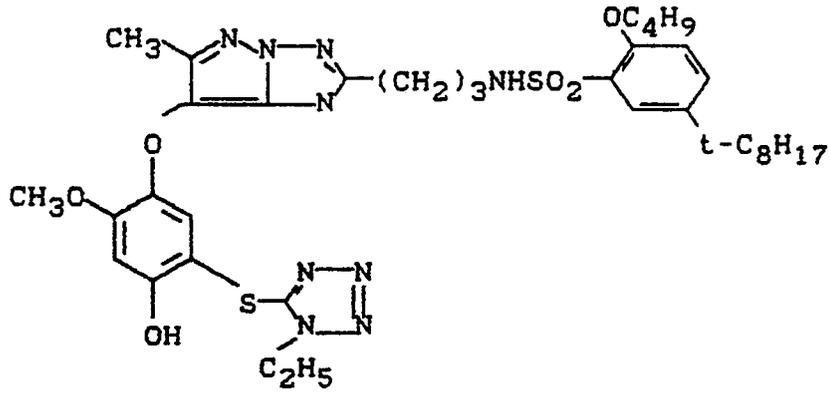
40

45

50

55

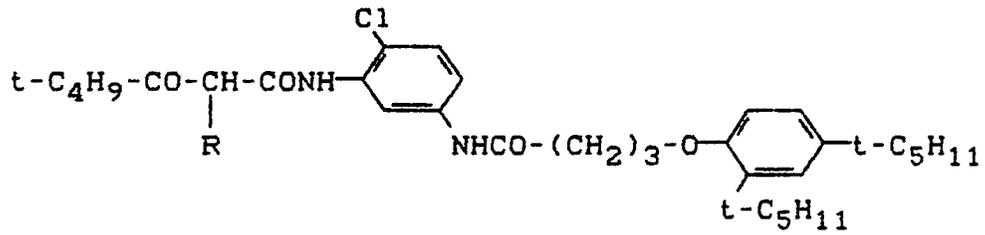
5



DIR 12

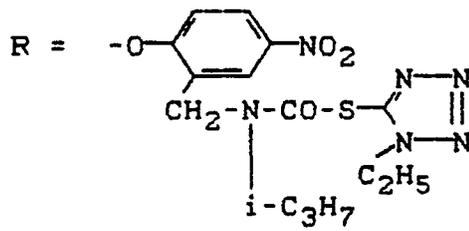
10

15



20

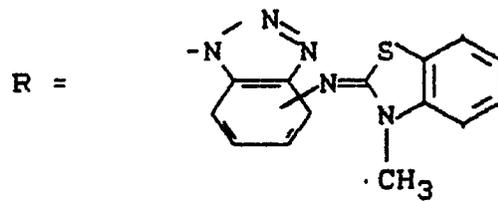
25



DIR 13

30

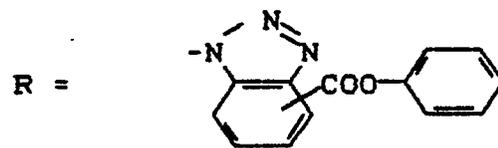
35



DIR 14

40

45



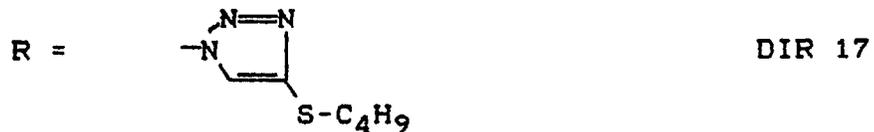
DIR 15

50

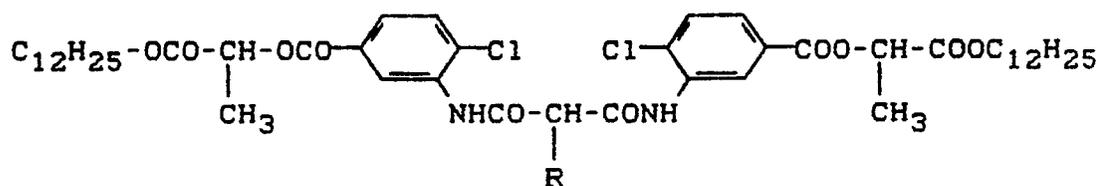
55



5

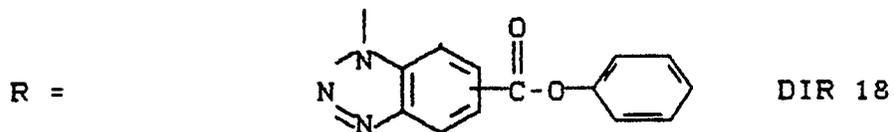


10

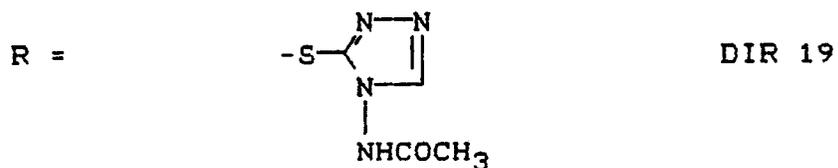


15

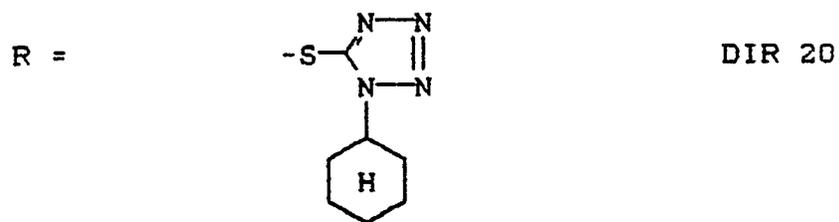
20



25

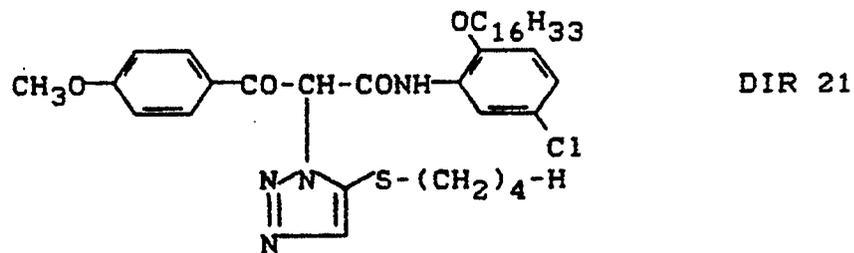


30



35

40

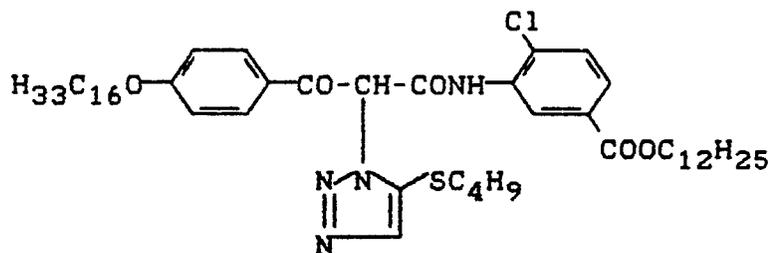


45

50

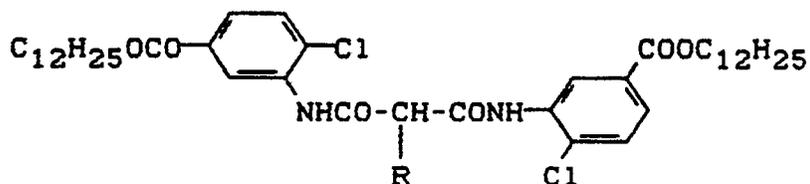
55

5



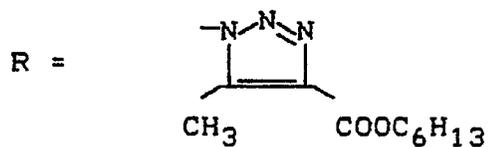
DIR 22

10



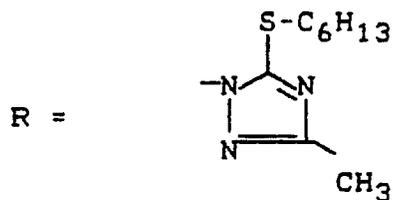
15

20



DIR 23

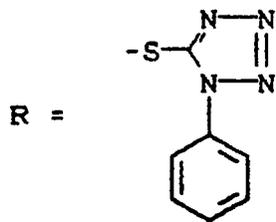
25



DIR 24

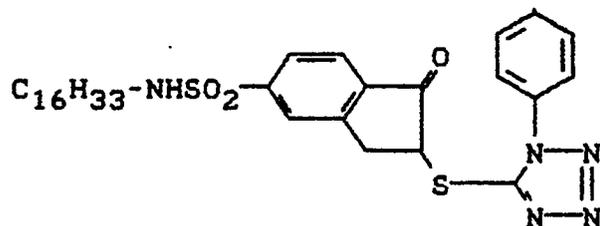
30

35



DIR 25

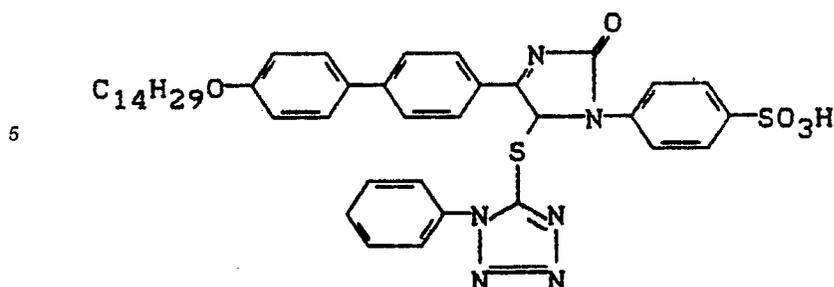
40



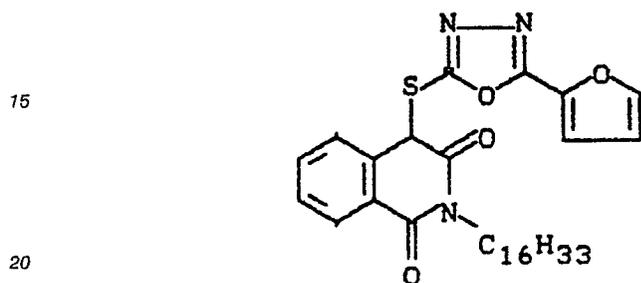
DIR 26

50

55



DIR 27



DIR 28

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 Farbentwickleroxida-
tionsprodukten Kupplungsprodukte erhalten werden, die diffusionsfähig 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 Silberhalogindemulsionsschichten kann in
der Weise erfolgen, daß zunächst von der betreffenden Verbindung eine Lösung, eine Dispersion oder eine
Emulsion hergestellt und dann der Gießlösung für die betreffende Schicht zugefügt wird. Die Auswahl des
geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmittel hängt von der jeweiligen Löslichkeit der Verbindung ab.

Methoden zum Einbringen von in Wasser im wesentlichen unlöslichen Verbindungen durch Mahlverfah-
ren sind beispielsweise in DE-A-26 09 741 und DE-A-26 09 742 beschrieben.

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

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

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

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

Geeignete Ölbildner sind z.B. Phthalsäurealkylester, Phosphonsäureester, Phosphorsäureester, Citro-

nensäureester, Benzoessäureester, Amide, Fettsäureester, Trimesinsäureester, Alkohole, Phenole, Anilinderivate und Kohlenwasserstoffe.

Beispiele für geeignete Ölbildner sind Dibutylphthalat, Dicyclohexylphthalat, Di-2-ethylhexylphthalat, Decylphthalat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat, Tricyclohexylphosphat, 5 Tri-2-ethylhexylphosphat, Tridecylphosphat, Tributoxyethylphosphat, Trichlorpropylphosphat, Di-2-ethylhexylphenylphosphat, 2-Ethylhexylbenzoat, Dodecylbenzoat, 2-Ethylhexyl-p-hydroxybenzoat, Diethyldodecanamid, N-Tetradecylpyrrolidon, Isostearylalkohol, 2,4-Di-tert.-amylphenol, Dioctylacelat, Glycerintributyrat, Iso-stearyllactat, Trioctylcitrat, N,N-Dibutyl-2-butoxy-5-tert.-octylanilin, Paraffin, Dodecylbenzol und Diisopropyl-naphthalin.

10 Für die beiden verbleibenden Spektralbereiche kann das Material eine einzige Schicht oder auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Dabei sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger häufig näher angeordnet als grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen grünempfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten eine nicht lichtempfindliche gelbe 15 Filterschicht befindet.

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

Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht 20 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, 17 842/1979, Seite 94-97 und 18.716/ 1979, Seite 650 sowie in EP-A-69 25 070, 98 072, 124 877, 125 522 und in US-A-463 226 beschrieben.

Liegen mehrere Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung vor, so können Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung zueinander benachbart oder durch andere Schichten, z.B. durch Schichten anderer spektraler Sensibilisierung getrennt sein. So können z.B. alle hochempfindlichen und alle niedrigempfindlichen Schichten jeweils zu einem Schichtpaket zusammengefaßt sein (DE-A-19 58 709, DE-A-25 30 645, DE-A-26 22 922).

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandshalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{Min} -Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilisierung sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen einerseits die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch 35 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), 40 Benzophenonverbindungen (JP-A-2784/71), Zimtsäureesterverbindungen (US-A-3 705 805 und 3 707 375), Butadienverbindungen (US-A-4 045 229) oder Benzoxazolverbindungen (US-A-3 700 455).

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

45 Für sichtbares Licht geeignete Filterfarbstoffe umfassen Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Styrylfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe und Azo farbstoffe. Von diesen Farbstoffen werden Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe und Merocyaninfarbstoffe besonders vorteilhaft verwendet.

Geeignete Weißtöner sind z.B. in Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel V, in US-A-2 632 701, 3 269 840 und in GB-A-852 075 und 1 319 763 beschrieben.

50 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, (Dez. 1978), Kapitel XVI).

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

Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat.

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 (Verschlechterung bzw. Abbau) von gelben Farbbildern als Folge der Entwicklung von Wärme, Feuchtigkeit und Licht. Um die Beeinträchtigung (Verschlechterung bzw. den Abbau) von purpurroten Farbbildern, insbesondere ihre Beeinträchtigung (Verschlechterung bzw. Abbau) 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, 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-2 983 611); 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.

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 Stopppad 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 Aminopolycarbon-
 säuren, insbesondere z.B. von Ethylendiamintetraessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Diethylentri-
 5 aminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignete als Bleichmittel sind weiter-
 hin 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.

10 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.

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

20

Beispiel 1

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Colornegativfarbentwicklung wurde hergestellt (Schichtaufbauten 1 A bis 1 E), indem auf einen transparenten Schichtträger aus Celluloseacetat die
 25 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.

30

Schichtaufbau 1 A (Vergleich)

Schicht 1 (Antihaloschicht)
 schwarzes kolloidales Silbersol mit
 35 0,2 g Ag
 1,2 g Gelatine
 Schicht 2 (Mikrat-Zwischenschicht)
 Mikrat-Silberbromidiodidemulsion (0,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,07 µm) aus
 40 0,25 g AgNO₃, mit
 1,0 g Gelatine
 0,05 g Rotmaske RM-1
 Schicht 3 (1. rotsensibilisierte Schicht, gering empfindlich)
 0,60 g AgNO₃ der rotsensibilisierten Silberbromidiodidemulsion VN(1) mit
 1,15 g Gelatine
 45 0,32 g Blaugrünkuppler C-1
 0,03 g Rotmaske RM-1
 0,35 g Trikresylphosphat (TKP)
 0,25 g Dibutylphthalat (DBP)
 Schicht 4 (2. rotsensibilisierte Schicht, mittel empfindlich)
 50 1,52 g AgNO₃ der rotsensibilisierten Silberbromidiodidemulsion VM(1) mit
 1,40 g Gelatine
 0,45 g Blaugrünkuppler C-2
 0,04 g Rotmaske RM-1
 0,04 g DIR-Kuppler DIR-3
 55 0,02 g DIR-Kuppler DIR-1
 0,30 g TKP
 0,25 g DBP
 Schicht 5 (3. rotsensibilisierte Schicht, hochempfindlich)

EP 0 413 204 A2

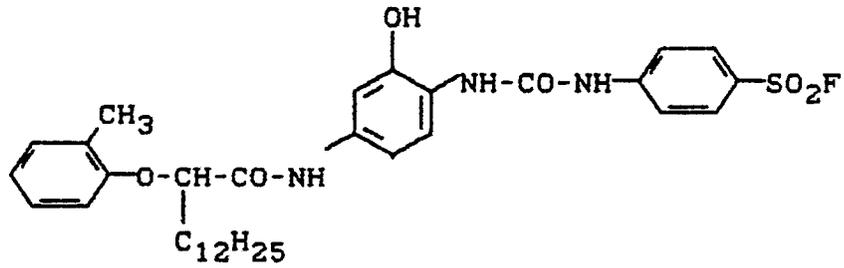
- 1,35 g AgNO₃ der rotsensibilisierten Silberbromidiodidemulsion VH(1) mit
1,24 g Gelatine
0,16 g Blaugrünkuppler C-3
0,03 g Rotmaske RM-2
5 0,10 g TKP
0,08 g DBP
Schicht 6 (Zwischenschicht)
0,8 g Gelatine
0,05 g 2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon
10 0,05 g TKP
0,05 g DBP
Schicht 7 (1. grünsensibilisierte Schicht, gering empfindlich)
0,45 g AgNO₃ der grünsensibilisierten Silberbromidiodidemulsion VN(1) mit
0,85 g Gelatine
15 0,24 g Purpurkuppler M-1
0,04 g Gelbmaske YM-1
Schicht 8 (2. grünsensibilisierte Schicht, mittelempfindlich)
1,2 g AgNO₃ der grünsensibilisierten Silberbromidiodidemulsion VM(1) mit
1,05 g Gelatine
20 0,30 g Purpurkuppler M-2
0,04 g Gelbmaske YM-2
0,01 g DIR-Kuppler DIR-9
0,03 g DIR-Kuppler DIR-18
0,35 g TKP
25 0,15 g DBP
Schicht 9 (3. grünempfindliche Schicht, hochempfindlich)
1,0 g AgNO₃ der grünsensibilisierten Silberbromidiodidemulsion VH(1) mit
1,1 g Gelatine
0,11 g Purpurkuppler M-3
30 0,02 g Gelbmaske YM-1
0,10 g TKP
0,10 g DBP
Schicht 10 (Zwischenschicht)
wie Schicht 6
35 Schicht 11 (Gelbfilterschicht)
0,04 g Ag gelbes kolloidales Silbersol mit
0,8 g Gelatine
0,15 g 2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon
0,40 g TKP
40 Schicht 12 (1. blauempfindliche Schicht, gering empfindlich)
0,3 g AgNO₃ der blausensibilisierten Silberbromidiodidemulsion VN(1) und
0,2 g AgNO₃ der blausensibilisierten Silberbromidiodidemulsion VM(1) mit
1,2 g Gelatine
0,8 g Gelbkuppler Y-1
45 0,20 g DIR-Kuppler DIR-18
0,70 g TKP
0,20 g DBP
Schicht 13 (2. blauempfindliche Schicht, hochempfindlich)
0,75 g AgNO₃ der blausensibilisierten Silberbromidiodidemulsion VH(1) mit
50 0,25 g Gelbkuppler Y-1
1,0 g Gelatine
0,20 g TKP
Schicht 14 (Schutz- und Härtungsschicht)
Mikrat-Silberbromidiodidemulsion (0,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,04 µm) aus
55 0,5 g AgNO₃ mit
1,2 g Gelatine
0,4 g Härtungsmittel H-1
1,0 g Formaldehydfänger FF

Blaugrün-Kuppler :

5

C-1

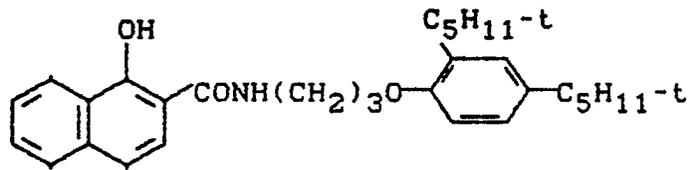
10



15

C-2

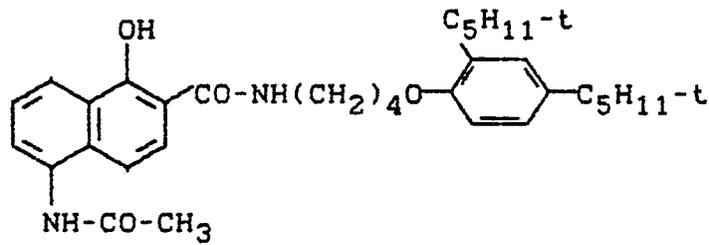
20



25

C-3

30

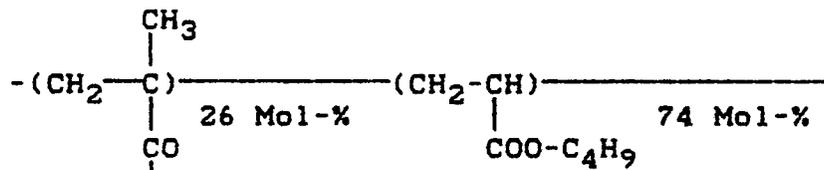


Purpurkuppler :

35

M-1

40



45

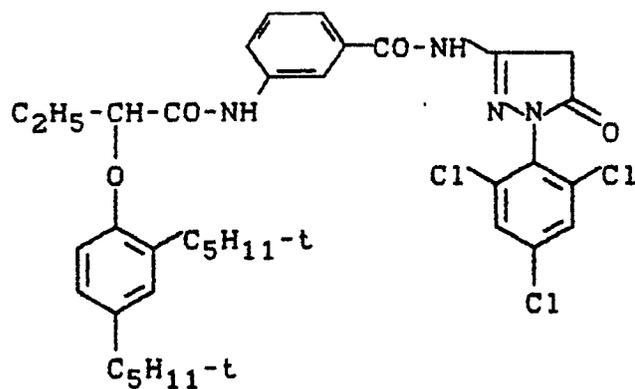
50

55

M-2

5

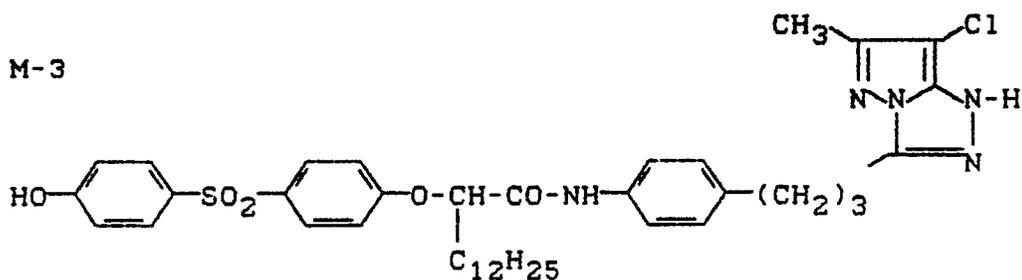
10



M-3

15

20

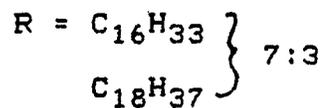
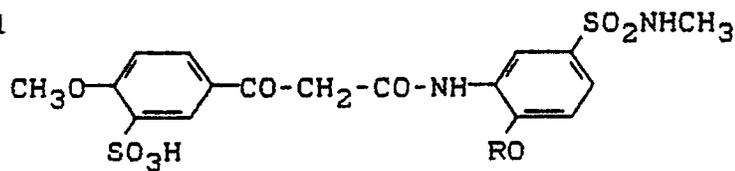


Gelbkuppler:

25

Y-1

30



35

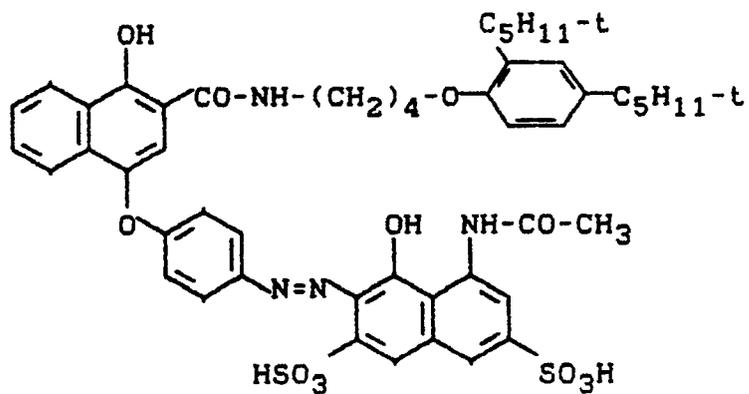
Rotmaske:

40

RM-1

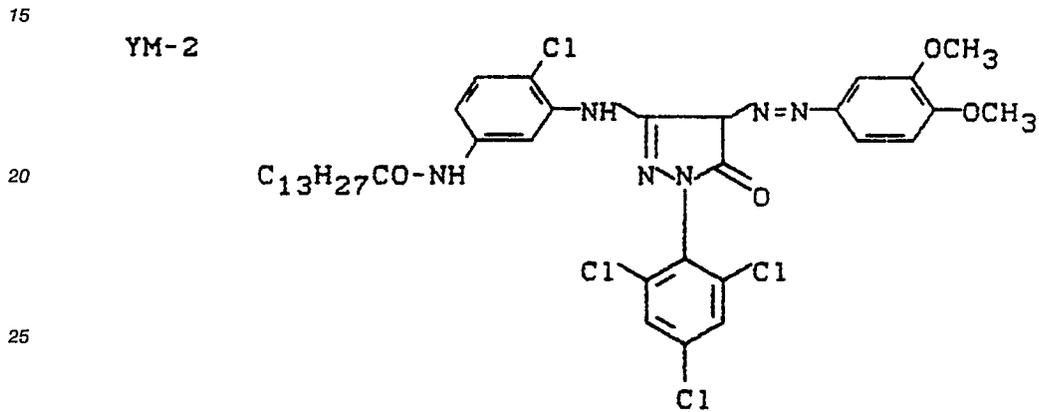
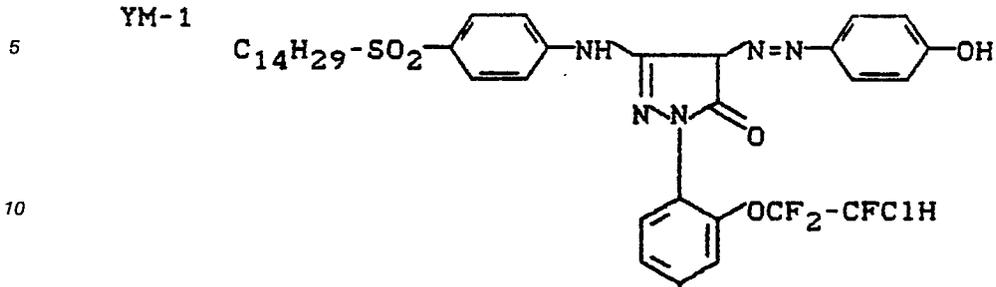
45

50



55

Gelbmasken:



30 Formaldehydfänger FF



Härtungsmittel H-1

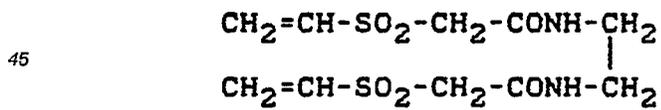


Tabelle 1.1

Übersicht über die eingesetzten Emulsionen in Beispiel 1						
Schicht		Vergleichs-Aufbauten			Erfindungsgemäßer Aufbau	
Nr.	Sorte	1 A	1 B	1 C	1 D	1 E
1	Antihalo					
2	Zwischenschicht					
3	niedrigrotempf.	VN(1)	VN(1)	VN(1)	VN(1)	EN(1)
4	mittelrotempf.	VM(1)	VM(1)	EM(1)	EM(1)	EM(1)
5	hochrotempf.	VH(1)	EH(1)	VH(1)	EH(1)	EH(1)
6	Trennschicht					
7	niedriggrünempf.	VN(1)	VN(1)	VN(1)	VN(1)	EN(1)
8	mittelgrünempf.	VM(1)	VM(1)	EM(1)	EM(1)	EM(1)
9	hochgrünempf.	VH(1)	EH(1)	VH(1)	EH(1)	EH(1)
10	Trennschicht					
11	Filtergelb					
12	niedrigblauempf.	60 % VN(1) 40 % VM(1)	60 % VN(1) 40 % VM(1)	60 % VN(1) 40 % VM(1)	60 % VN(1) 40 % EM(1)	60 % EN(1) 40 % EM(1)
13	hochblauempf.	VH(1)	VH(1)	VH(1)	VH(1)	VH(1)
14	Schutz- und Härtungsschicht					

30 Analog wurden auch die folgenden Schichtaufbauten 1B, 1C, 1D und 1E hergestellt, indem in den einzelnen Teilschichten die Emulsionen VN(1), VM(1) und VH(1) gegen die Emulsionen EN(1), EM(1) und EH(1) so ausgetauscht wurden, wie es die Tabelle 1/1 zeigt.

35 Je eine Probe der Schichtaufbauten 1A bis 1E wurde hinter einem grauen Stufenkeil mit weißem Licht belichtet (Belichtungszeit: 0,01 s) und nach einem Color-Negativ-Verarbeitungsverfahren, wie in "The British Journal of Photography (1974), Seiten 597 und 598 beschrieben, verarbeitet. Als Maß für die Farbkörnigkeit wurden die RMS-Werte (= mittlere Schwankungsquadrate) mit einer Meßblende von 48 µm Durchmesser bei verschiedenen Farbdichten ermittelt. Beschrieben ist die Meßmethode in: T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4. Aufl., Mac Millan Publ. Co., New York (1977) S. 619, Zahlenwerte für die fünf Schichtaufbauten 1A bis 1E sind in Tabelle 1/2 angegeben.

40 Der Interimage-Effekt (IIE) wurde gemäß T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4. Auflage, Mc Millan Co. N. Y. (1977) S. 574 und 614 als prozentuale Aufsteilung der Farbgradation bei Farbauszugsbelichtung mit Licht des entsprechenden Spektralbereichs in Relation zu derjenigen Farbgradation, die sich bei additiver Belichtung mit weißem Licht einstellt, gemessen.

45

50

55

Tabelle 1.2

Farbkörnigkeiten und Interimage-Effekte von Beispiel 1						
	Farbdichte über Schleier	Schichtaufbau				
		(Vergleich)			(erfindungsgemäß)	
		1 A	1 B	1 C	1 D	1 E
Farbkörnigkeit (RMS) purpur	0,5	16,0	12,0	15,0	10,0	10,0
	1,0	14,5	13,0	10,5	9,5	9,0
	1,5	12,0	11,5	10,0	9,0	8,0
Farbkörnigkeit (RMS) blaugrün	0,5	15,5	14,0	14,5	9,5	9,5
	1,0	14,0	13,5	11,0	8,5	8,0
	1,5	12,5	12,0	10,5	8,5	8,0
Interimage-Effekt	gelb	5 %	5 %	5 %	15 %	20 %
	purpur	15 %	15 %	35 %	50 %	55 %
	blaugrün	15 %	15 %	40 %	45 %	45 %

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Emulsionen

	VH (1)	EH (1)	VH (2)	EH (2)
mittlere Korngröße 1)	0,82 µm	0,80 µm	1,1 µm	1,05 µm
Aspektverhältnis	-	15	-	25
mittlerer Durchmesser 2)	-	1,70 µm	-	2,7 µm
Dicke	-	0,12 µm	-	0,11 µm
% I ^e	4	4	7	7
Kern 3)	-	AgBr	-	AgBr _{0,99} I _{0,01}
1. Zone	-	AgBr _{0,88} I _{0,12}	-	AgBr _{0,8} I _{0,2}
2. Zone	-	AgBr _{0,996} I _{0,004}	-	AgBr
3. Zone	-	-	-	-
Kornhabitus	uneinheitlich	T-Grain	uneinheitlich	T-Grain
Korngrößenverteilung	heterodispers	heterodispers	heterodispers	heterodispers
% Anteil Plättchen 4)	-	80	-	70

1) Durchmesser d. volumengleichen Kugel

2) Durchmesser des der Projektionsfläche flächengleichen Kreises

3) Zusammensetzung in Molenbruch

4) % Anteil d. Plättchen an der Gesamtprojektionsfläche

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Emulsionen

	VM (1)	EM (1)	VM (2)	EM (2)
mittlere Korngröße 1)	0,45 µm	0,50 µm	0,6 µm	0,58 µm
Aspektverhältnis	-	-	-	-
mittlerer Durchmesser 2)	-	-	-	-
Dicke	-	-	-	-
% I [⊖]	5	5	6,5	6,5
Kern 3)	-	AgBr 0,995 I 0,005	-	AgBr
1. Zone	-	AgBr 0,85 I 0,15	-	AgBr 0,8 I 0,2
2. Zone	-	AgBr 0,996 I 0,004	-	AgBr 0,5 C I 0,5
3. Zone	-	-	-	AgBr 0,995 I 0,005
Kornhabitus	uneinheitlich	uneinheitlich	uneinheitlich	kubisch
Korngrößenverteilung	heterodispers	heterodispers	heterodispers	monodispers

1) Durchmesser d. volumengleichen Kugel

2) Durchmesser des der Projektionsfläche flächengleichen Kreises

3) Zusammensetzung in Molenbruch

	VN (1)	EN (1)	VN (2)	EN (2)
5				
10				
15				
20				
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				
	0,34 µm	0,38 µm	0,25 µm	0,28 µm
mittlere Korngröße 1)	-	-	-	10
Aspektverhältnis	-	-	-	0,5 µm
mittlerer Durchmesser 2)	-	-	-	0,05 µm
Dicke	2,0	1,8	3,2	3,2
% I [⊖]	-	AgBr	-	AgBr
Kern 3)	-	AgBr 0,92 I 0,08	-	AgBr 0,92 I 0,08
1. Zone	-	AgBr 0,995 I 0,005	-	AgBr
2. Zone	-	-	-	-
3. Zone	uneinheitlich	kubisch	uneinheitlich	T-Grains
Kornhabitus	heterodispers	monodispers	heterodispers	heterodispers
Korngrößenverteilung	-	-	-	75
% Anteil Plättchen ⁴⁾				

1) Durchmesser d. volumengleichen Kugel

2) Durchmesser des der Projektionsfläche flächengleichen Kreises

3) Zusammensetzung in Molenbruch

4) % Anteil der Plättchen an der Gesamtprojektionsfläche

Beispiel 2

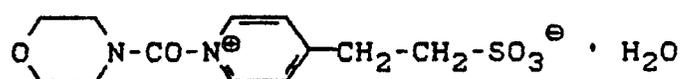
Schichtträger, Mengenangaben und Stabilisierung der Emulsionen, Schichten 1 und 2 wie bei Beispiel 1.

5

Schichtaufbau 2 A (Vergleich)

- Schicht 3 (1. rotempfindliche Schicht, gering empfindlich
 10 0,4 g AgNO₃ der rotsensibilisierten Silberbromidiodidemulsion VN(2) mit
 0,55 g Gelatine
 0,20 g Blaugrün-Kuppler C-4
 0,10 g Blaugrün-Kuppler C-5
 0,05 g DIR-Kuppler DIR-19
 15 0,25 g TKP
 0,10 g DBP
 Schicht 4 (2. rotempfindliche Schicht, mittelempfindlich
 1,35 g AgNO₃ der rotsensibilisierten Silberbromidiodidemulsion VM(2) mit
 1,55 g Gelatine
 20 0,38 g Blaugrün-Kuppler C-4
 0,03 g Rotmaske RM-2
 0,025g DIR-Kuppler DIR-21
 0,015g DIR-Kuppler DIR-22
 0,25 g TKP
 25 0,20 g DBP
 Schicht 5 (Zwischenschicht)
 wie Schicht 6 aus Beispiel 1
 Schicht 6 (1. grünempfindliche Schicht, gering empfindlich
 0,5 g AgNO₃ der grünsensibilisierten Silberbromidiodidemulsion VN(2) mit
 30 0,75 g Gelatine
 0,32 g Purpurkuppler M-4
 0,03 g Gelbmaske YM-1
 0,04 g DIR-Kuppler DIR-22
 0,05 g TKP
 35 Schicht 7 (2. grünempfindliche Schicht, mittelempfindlich
 1,1 g AgNO₃ der grünsensibilisierten Silberbromidiodidemulsion VM(2) mit
 0,82 g Gelatine
 0,26 g Purpurkuppler M-5
 0,05 g Gelbmaske YM-3
 40 0,03 g DIR-Kuppler DIR-22
 0,01 g DIR-Kuppler DIR-9
 0,05 g TKP
 0,04 g DBP
 Schicht 8 (Gelbfilterschicht)
 45 gelbes kolloidales Silbersol,
 0,02 g Ag
 0,8 g Gelatine
 0,15 g 2,5-Di-*t*-pentadecylhydrochinon
 0,20 g TKP
 50 Schicht 9 (1. blauempfindliche Schicht, gering empfindlich
 0,3 g AgNO₃ der blausensibilisierten Silberbromidiodidemulsion VN(2)
 0,85 g Gelatine
 0,65 g Gelbkuppler Y-3
 0,15 g DIR-Kuppler DIR-20
 55 0,30 g TKP
 0,20 g DBP
 Schicht 10 (2. blauempfindliche Schicht, mittelempfindlich
 0,25 g AgNO₃ der blausensibilisierten Silberbromidiodidemulsion VM(2) mit

- 0,60 g Gelatine
 0,45 g Gelbkuppler Y-2
 0,10 g DIR-Kuppler DIR-20
 0,20 g TKP
 5 0,15 g DBP
 Schicht 11 (Zwischenschicht)
 wie Schicht 5
 Schicht 12 (3. rotempfindliche Schicht, hochempfindlich
 10 1,35 g AgNO₃ der rotsensibilisierten Silberbromidiodidemulsion VH(2) mit
 1,30 g Gelatine
 0,12 g Blaugrünkuppler C-6
 0,01 g Rotmaske RM-2
 0,10 g TKP
 0,05 g DBP
 15 Schicht 13 (Zwischenschicht)
 wie Schicht 5
 Schicht 14 (3. grünempfindliche Schicht, hochempfindlich)
 1,0 g AgNO₃ der grünsensibilisierten Silberbromidiodidemulsion VH(2) mit
 1,05 g Gelatine
 20 0,14 g Purpurkuppler M-6
 0,01 g Gelbmaske YM-1
 0,12 g TKP
 0,05 g DBP
 Schicht 15 (Gelbfilterschicht)
 25 wie Schicht 8
 Schicht 16 (2. blauempfindliche Schicht, hochempfindlich)
 0,80 g AgNO₃ der blausensibilisierten Silberbromidiodidemulsion VH(2) mit
 0,85 g Gelatine
 0,12 g Gelbkuppler Y-3
 30 0,10 g TKP
 Schicht 17 (Schutz- und Härtungsschicht)
 Mikrat-Silberbromidiodidemulsion (2,0 Mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,08 μm) aus
 0,4 g AgNO₃ mit
 1,0 g Gelatine
 35 0,5 g Härtungsmittel der Formel



- 40 Analog wurden auch die Schichtaufbauten 2B, 2C, 2D und 2E hergestellt, indem die in Tabelle 2/1
 angeführten Emulsionen an Stelle der im Schichtaufbau 2A genannten verwendet werden.
 Belichtung, Verarbeitung und Auswertung der Proben erfolgten analog Beispiel 1. Die erhaltenen
 45 Bildqualitätsdaten sind in Tabelle 2/2 aufgeführt.

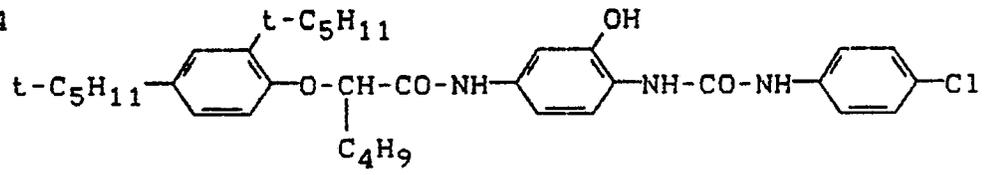
50

55

Blaugrün-Kuppler:

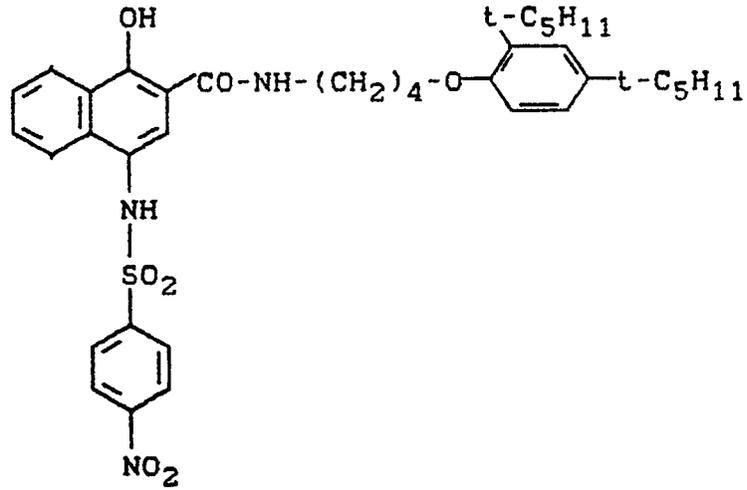
5

C-4



10

C-5

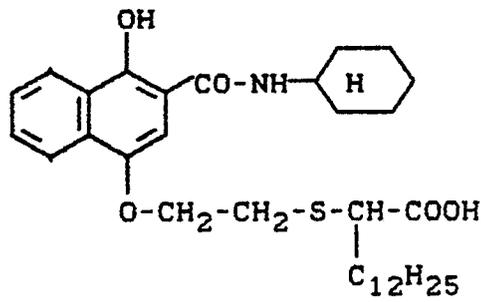


15

20

25

C-6



30

35

40

45

50

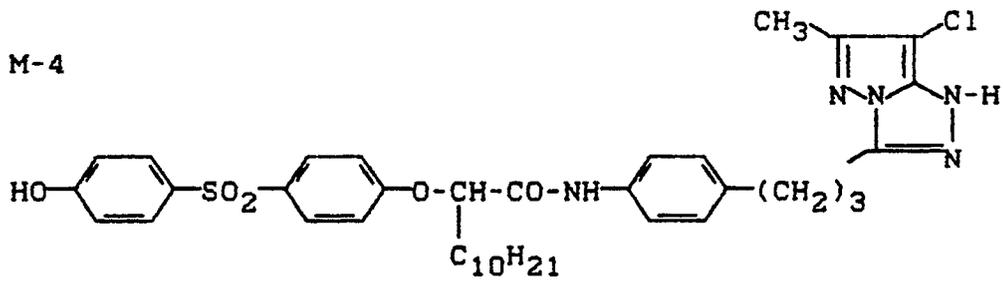
55

Purpurkuppler:

5

M-4

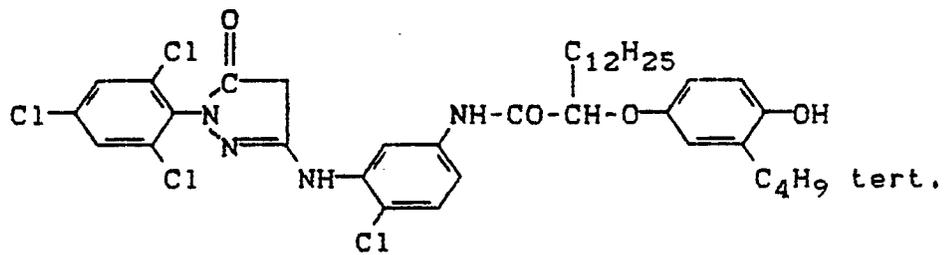
10



15

M-5

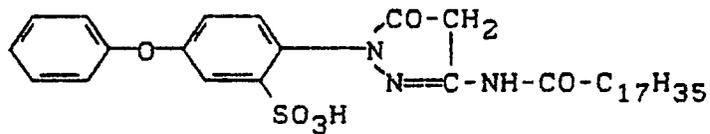
20



25

M-6

30

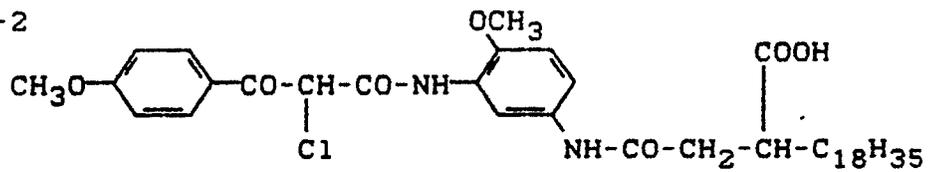


Gelbkuppler:

35

Y-2

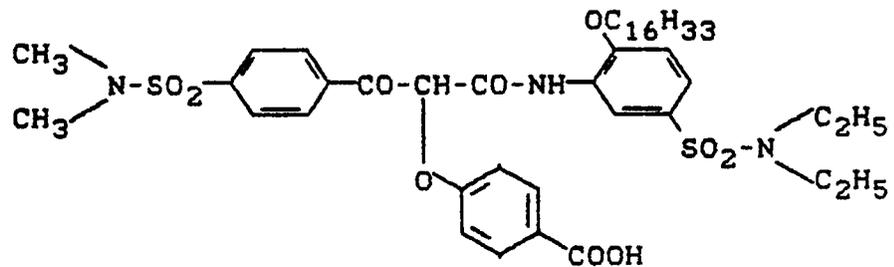
40



45

Y-3

50

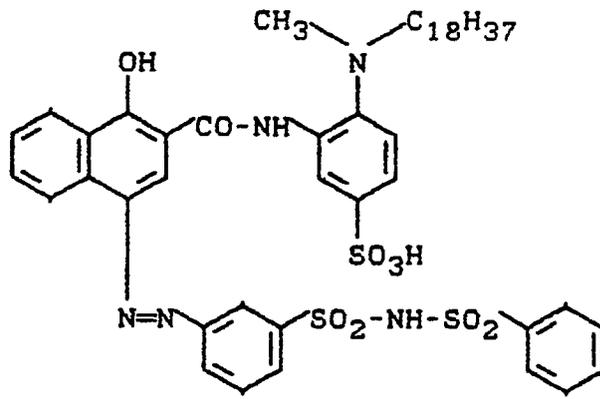


55

Rotmaske:

RM-2

5
10
15



Gelbmaske:

YM-3

20
25
30
35
40
45
50
55

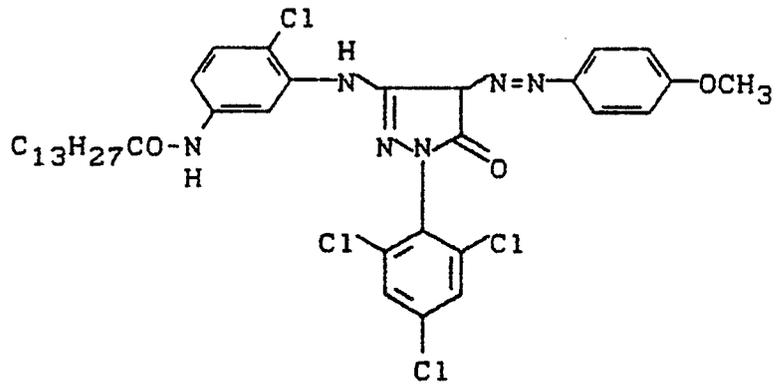


Tabelle 2.1

Übersicht über die eingesetzten Emulsionen in Beispiel 2						
Schicht		Vergleichs-Aufbauten			Erfindungsgemäßer Aufbau	
Nr.	Sorte	2 A	2 B	2 C	2 D	2E
1	Antihalo					
2	Zwischenschicht					
3	niedrigrotempf.	VN(2)	VN(2)	VN(2)	VN(2)	EN(2)
4	mittelrotempf.	VM(2)			EM(2)	EM(2)
5	Trennschicht					
6	niedriggrünempf.	VN(2)	VN(2)	VN(2)	VN(2)	EN(2)
7	mittelgrünempf.	VM(2)			EM(2)	EM(2)
8	1. Filtergelb					
9	niedrigblauempf.	VM(2)	VN(2)	VN(2)	VN(2)	EN(2)
10	mittelblauempf.	VM(2)			EM(2)	EM(2)
11	Zwischenschicht					
12	hochrotempf.	VH(2)	VN(2)	VN(2)	EH(2)	EH(2)
13	Trennschicht				EH(2)	EH(2)
14	hochgrünempf.	VH(2)				
15	2.Filtergelbschicht					
16	hochblauempf.	VH(2)			VH(2)	VH(2)
17	Schutz- und Härtungsschicht					

Tabelle 2.2

Farbkörnigkeiten und Interimage-Effekte von Beispiel 2						
	Farbdichte über Schleier	Schichtaufbau				
		(Vergleich)			(erfindungsgemäß)	
		2 A	2 B	2 C	2 D	2 E
Farbkörnigkeit (RMS) purpur	0,5	22,0	20,0	17,0	12,0	11,0
	1,0	19,0	19,0	12,5	10,0	10,0
	1,5	16,0	15,0	11,0	9,5	9,0
Farbkörnigkeit (RMS) blaugrün	0,5	20,0	19,0	16,0	13,0	12,5
	1,0	19,0	18,0	13,0	11,0	10,0
	1,5	17,0	16,0	12,0	10,0	9,5
Interimage-Effekt	gelb	10 %	10 %	15 %	20 %	20 %
	purpur	15 %	15 %	40 %	45 %	45 %
	blaugrün	20 %	20 %	40 %	50 %	50 %

Ansprüche

1. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und lichtempfindlichen Silberhalogenidemul-
 sionsschichten für den roten, grünen und blauen Spektralbereich, denen Blaugrün-, Purpur- und Gelbkuppler
 5 komplementär zugeordnet sind, wobei wenigstens für einen Spektralbereich wenigstens drei Teilschichten
 unterschiedlicher Empfindlichkeit vorgesehen sind, die, vom Träger aus gesehen, mit zunehmender Entfer-
 nung eine höhere Empfindlichkeit aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß die höchstempfindliche Teil-
 schicht tafelförmige Silberhalogenidkörner und wenigstens eine der mittelempfindlichen Teilschichten
 Silberhalogenidkörner mit geschichtetem Kornaufbau enthalten.
- 10 2. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die drei
 Teilschichten grün- und/oder rottempfindlich sind.
3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die niedrigst-
 empfindliche Teilschicht eine Feinkornemulsion enthält, deren mittlerer kugeläquivalenter Korndurchmesser
 höchstens 0,40 µm beträgt.
- 15 4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Äquiva-
 lentverhältnis Farbkuppler zu Silberhalogenid in der Teilschicht mit der niedrigsten Empfindlichkeit größer
 und in der Teilschicht mit der höchsten Empfindlichkeit kleiner ist als in wenigstens einer der mittelempfind-
 lichen Teilschichten für den gleichen Spektralbereich.
5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in die Teil-
 20 schichten mit der höchsten und mit der niedrigsten Empfindlichkeit Kuppler eingearbeitet werden, deren
 Kupplungsgeschwindigkeit größer ist als die der Kuppler der mittelempfindlichen Schichten für den gleichen
 Spektralbereich.
6. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es
- a) 2-Äquivalentgelbkuppler vom Benzoylacetanilidtyp und/oder Pivaloylacetanilidtyp
 - 25 b) Purpurkuppler vom Pyrazolo-Azoltyp und/oder Acylaminopyrazolontyp
 - c) Blaugrünkuppler vom 2-Ureidophenoltyp und/oder 1,5-Aminonaphthol-Typ und
 - d) blaugrün kuppelnde Rotmaskenkuppler mit einer über Sauerstoff gebundenen Fluchtgruppe enthält.

30

35

40

45

50

55