



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 447 656 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90124875.7**

51 Int. Cl.⁵: **G03C 7/30**

22 Anmeldetag: **20.12.90**

30 Priorität: **22.03.90 DE 4009181**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.09.91 Patentblatt 91/39

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

W-5090 Leverkusen 1(DE)

72 Erfinder: **Wingender, Kaspar**
Rüttersweg 53

W-5090 Leverkusen(DE)

Erfinder: **Schmidt, Wolfgang, Dr.**
Gierather Wiese 26

W-5060 Bergisch Gladbach(DE)

Erfinder: **Mücke, Bruno, Dr.**

Alte Wipperfürther Strasse 105

W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

Erfinder: **Matejec, Reinhart, Dr.**

Hegelstrasse 25

W-5090 Leverkusen(DE)

54 **Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial und seine Entwicklung.**

57 Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer rotempfindlichen, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht sowie üblichen Zwischen- und Schutzschichten, bei dem der Silberhalogenidauftrag aller lichtempfindlichen Schichten, angegeben als AgNO₃, 0,05 bis 0,2 g/m² beträgt und in wenigstens einer lichtempfindlichen Schicht als Emulsion eine Silberchloridbromidemulsion mit 0,1 bis 3 Mol-% Silberbromid verwendet wird, läßt sich mit einem Entwicklungs-H₂O₂-Verstärkungsverfahren mit ausgezeichneten Ergebnissen entwickeln.

EP 0 447 656 A1

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, das durch einen geringen Silberhalogenidauftrag einerseits und bestimmte Silberhalogenidemulsionen andererseits gekennzeichnet ist. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Entwicklungsverfahren für das vorstehend genannte Material, bei dem eine kombinierte Einwirkung von Entwickler und H_2O_2 durchgeführt wird.

5 Übliche Silberhalogenidmaterialien zur Herstellung von Farbaufsichtsbildern enthalten auf einem reflektierenden Träger je eine blauempfindliche, grünempfindliche und rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, denen in der angegebenen Reihenfolge Gelbkuppler, Purpurkuppler und Blaugrünkuppler zugeordnet sind. Weiterhin enthalten diese Materialien übliche Zwischen- und Schutzschichten. Um bei Belichtung und Entwicklung durch die Kupplung der Farbkuppler mit dem Entwickleroxidaionsprodukt ausreichend
10 Farbdichte zu erzielen, sind bestimmte Mindestmengen an Silberhalogeniden erforderlich, die andererseits auch für ausreichende Empfindlichkeit beim Kopiervorgang sorgen. Über alle 3 Farbdichten sind derzeit Silberhalogenidmengen, angegeben als $AgNO_3$, von mindestens 1 g/m^2 gebräuchlich.

Mit der Entwicklung entsteht neben dem Farbbild ein entsprechendes Silberbild, das, um die Farben klar und leuchtend hervortreten zu lassen, entfernt werden muß. Dies geschieht in der auf die Entwicklung
15 folgende Silberentfernungsstufe, die aus den Schritten Bleichen und Fixieren besteht. Das Verarbeitungsverfahren wird durch Wässern oder Stabilisieren und Trocknen abgeschlossen.

Zur Erniedrigung des Silberauftrags ist auch schon vorgeschlagen worden, die Entwicklung mit einem Verstärkungsverfahren zu kombinieren, bei dem eine H_2O_2 -enthaltende Verstärkungslösung auf das nur schwach entwickelte Farbbild einwirkt und dieses so weit verstärkt, daß die gewohnten Farbdichten
20 entstehen. Dieses Verfahren ist bis jetzt nicht in die Praxis umgesetzt worden, weil die angestrebten Ergebnisse im Dauerbetrieb nicht erreicht wurden oder umfangreiche Maßnahmen ergriffen werden mußten, um störende Bromid- und Iodidionen von den Verstärkungsbädern fernzuhalten, beispielsweise durch den Einsatz von Ionenaustauschern (DE-A 2 527 398, DE-A 3 228 192, DE-A 3 302 741, US-A 4 371 609, US-A 4 529 687).

Bei den bisher vorgeschlagenen Verfahren wurden Silberchloridbromidemulsionen mit wenigstens 30 Mol-% Bromid und Silberbromidioididemulsion mit hohen Bromidanteilen eingesetzt. Ebenfalls vorgeschlagen wurden 100 %ige Silberchloridemulsionen, die jedoch bei Nacharbeitung unzureichende Ergebnisse erbrachten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein solches Verstärkungsverfahren und ein dafür geeignetes Material zu finden, mit denen einfach und sicher Bilder ausreichender Qualität erhalten werden.
30

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer rotempfindlichen, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht sowie üblichen Zwischen- und Schutzschichten, dadurch gekennzeichnet, daß der Silberhalogenidauftrag aller lichtempfindlichen Schichten, angegeben als $AgNO_3$, 0,5 bis $0,2\text{ g/m}^2$ beträgt und in wenigstens einer lichtempfindlichen Schicht als Emulsion eine Silberchloridbromidemulsion mit 0,1 bis 3 Mol-% Silberbromid verwendet wird. Vorzugsweise befinden sich wenigstens 50 % des Silberbromids an der Oberfläche der Silberhalogenidkörner. Solche Emulsionen erhält man insbesondere dadurch, daß man
35 AgCl-Emulsionen und AgClBr-Emulsionen mit geringerem Bromidgehalt als gewünscht nach der Sensibilisierung mit der wäßrigen Lösung eines Bromids behandelt.

Vorzugsweise sind die Emulsionen aller lichtempfindlichen Schichten AgClBr-Emulsionen der genannten Art, wobei die Bromidanteile innerhalb des gesteckten Rahmens von Schicht zu Schicht unterschiedlich sein können.

45 Vorzugsweise haben die Silberhalogenide einen Bromidgehalt von 0,2 - 2 Mol-%.

Darüber hinaus können die Silberhalogenidkörner bis zu 0,5 Mol-% Silberiodid enthalten, sind aber vorzugsweise silberiodidfrei.

Das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial besteht vorzugsweise aus einem reflektierenden Träger, auf den in der angegebenen Reihenfolge eine blauempfindliche, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltende
50 Schicht, eine grünempfindliche, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltende Schicht und eine rotempfindliche, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltende Schicht sowie übliche Zwischen- und Schutzschichten aufgetragen sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Entwicklungsverfahren für das vorstehend genannte Material, bei dem nach bildmäßiger Belichtung das Material mit einem Farbentwickler der p-Phenylendiaminreihe und wäßrigem H_2O_2 behandelt wird.
55

Die Entwicklung kann einbadig oder zweibadig erfolgen, wobei vorzugsweise die Konzentrationen an Farbentwickler 0,01 bis 0,1 mol/l und an H_2O_2 0,5 bis 25 g/l betragen. Die zweibadige Entwicklung (Farbentwickler und H_2O_2 in getrennten Bädern) ist bevorzugt.

Der Entwicklung und Verstärkung können sich die üblichen Schritte Bleichen, Fixieren, Wässern und Trocknen anschließen, wobei Bleichen und Fixieren in einem Bad durchgeführt werden können (Bleichfixierbad). Ein besonderer Vorteil des Verfahrens besteht jedoch darin, daß die geringe Silberhalogenidmenge ein so schwaches Silberbild erzeugt, daß das Farbbild nicht mehr stört und daher nicht entfernt zu werden braucht. Das Bleichen kann somit entfallen. Auch das Fixieren (Lösen des unbelichteten Silberhalogenids) kann entfallen, wenn das Silberhalogenid durch ein Stabilisierbad in ein lichtunempfindliches Silberkomplexsalz überführt wird. In diesem Fall kann sich an die Stabilisierung sofort die Trocknung anschließen.

Neben den Silberhalogenidkörnern und den Farbkupplern enthalten die Silberhalogenidemulsionschichten im wesentlichen ein Bindemittel, das auch hauptsächlicher Bestandteil der Zwischen- und Schutzschichten ist.

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 Alginat. Halbsynthetische Gelatineersatzstoffe sind in der Regel modifizierte Naturprodukte. Cellulosederivate wie Hydroxyalkylcellulose, Carboxymethylcellulose und Phthalylcellulose sowie Gelatinederivate, die durch Umsetzung mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln oder durch Aufpfropfung von polymerisierbaren Monomeren erhalten worden sind, sind Beispiele hierfür.

Die Bindemittel sollen über eine ausreichende Menge an funktionellen Gruppen verfügen, so daß durch 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.

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

Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2 μm und 2,0 μm , die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Homodisperse Korngrößenverteilung bedeutet, daß 95 % der Körner nicht mehr als $\pm 30\%$ von der mittleren Korngröße abweichen. Homodisperse Silberhalogenidemulsionen sind bevorzugt. Die Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenzotriazol oder Silberbehenat.

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

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

Die Fällung des Silberhalogenids erfolgt bevorzugt in Gegenwart des Bindemittels, z.B. der Gelatine und kann im sauren, neutralen oder alkalischen pH-Bereich durchgeführt werden, wobei vorzugsweise Silberhalogenidkomplexbildner zusätzlich verwendet werden. Zu letzteren gehören z.B. Ammoniak, Thioether, Imidazol, Ammoniumthiocyanat oder überschüssiges Halogenid. Die Zusammenführung der wasserlöslichen Silbersalze und der Halogenide erfolgt wahlweise nacheinander nach dem singlejet- 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 17643 (Dez. 1978), Kapitel 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. Geeignet sind auch 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 17643 (Dez. 1978), Kapitel 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 Ami-

nosulfonsäureverbindungen sowie Schwefel- oder Phosphorsäureester eines Aminoalkohols. Geeignet sind auch fluorhaltige Tenside, die z.B. aus GB-PS 1 330 356, 1 524 631 und US-PS 3 666 478 und 3 689 906 bekannt sind.

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 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 Rhodaniongruppe.

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp; Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder der Pyrazoloazole; Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere vom Typ der Benzoylacetanilide und der α -Pivaloylacetanilide. Beispiele für die Kuppler sind in der Literatur zahlreich beschrieben. Die Kuppler können auch hochmolekular sein, sogenannte Latexkuppler.

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, USA-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-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-ethylhexylphenylphosphat, 2-Ethylhexylbenzoat, Dodecylbenzoat, 2-Ethylhexyl-p-hydroxybenzoat, Diethyldodecane-

mid, N-Tetradecylpyrrolidon, Isostearylalkohol, 2,4-Di-t-amylphenol, Dioctylacelat, Glycerintributyrat, Isostearylactat, Trioctylcitrat, N,N-Dibutyl-2-butoxy-5-t-octylanilin, Paraffin, Dodecylbenzol und Diisopropyl-naphthalin.

Jede der unterschiedlich sensibilisierten, lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht
5 bestehen oder auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen.

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

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

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,
15 Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch UV-reiches Tageslicht schützen. Üblicherweise werden für die beiden Aufgaben Verbindungen unterschiedlicher Struktur eingesetzt. Beispiele sind arylsubstituierte Benzotriazolverbindungen (US-A-3 533 794), 4-Thiazolidon-
20 verbindungen (US-A-3 314 794 und 3 352 681), Benzophenonverbindungen (JP-A-2784/71), Zimtsäureester-
verbindungen (US-A-3 705 805 und 3 707 375), Butadienverbindungen (US-A-4 045 229) oder Benzoxazol-
verbindungen (US-A-3 700 455).

Besonders geeignete UV-Absorber sollten Licht bis zu 400 nm absorbieren und in ihrer Lichtabsorp-tionsfähigkeit bei Wellenlängen über 400 nm steil abfallen.

25 Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind

30

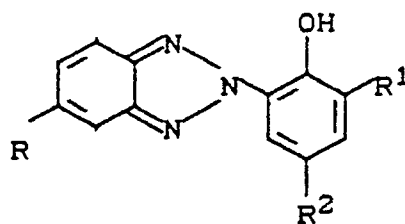
35

40

45

50

55



10 $R, R^1 = H; R^2 = -C_4H_9-t$

$R = H; R^1, R^2 = -C_4H_9-t$

15 $R = H; R^1, R^2 = -C_5H_{11}-t$

20 $R = H; R^1 = -C_4H_9-s; R^2 = -C_4H_9-t$

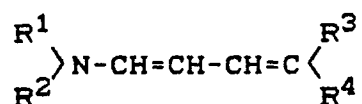
$R = Cl; R^1 = -C_4H_9-t; R^2 = -C_4H_9-s$

25 $R = Cl; R^1, R^2 = -C_4H_9-t$

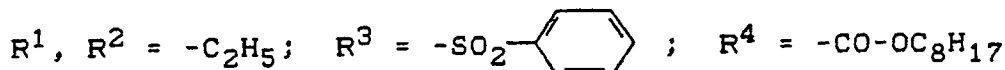
$R = Cl; R^1 = -C_4H_9-t; R^2 = -CH_2-CH_2-COOC_8H_{17}$

30 $R = H; R = -C_{12}H_{25}-i; R^2 = -CH_3$

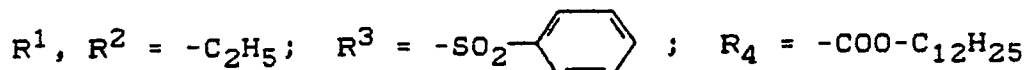
35 $R, R^1, R^2 = -C_4H_9-t$



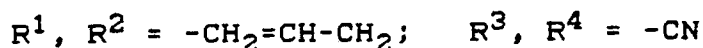
$R^1, R^2 = -C_6H_{13}-n; R^3, R^4 = -CN$



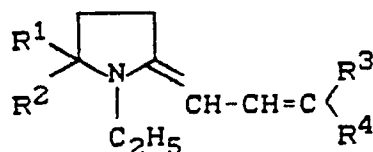
5



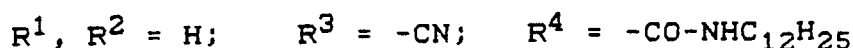
10



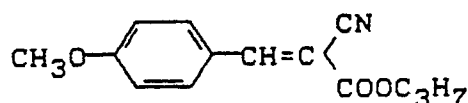
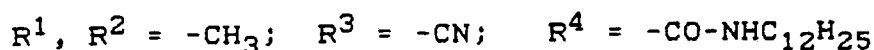
15



20



25



30

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

35 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.

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
40 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).

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
45 werden. Beispiele für geeignete Polymere sind Polymethylmethacrylat, Copolymere aus Acrylsäure und Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat.

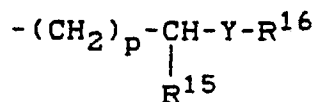
Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißenstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers (Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel VII) können den folgenden chemischen Stoffklassen angehören: Hydrochinone, 6-Hydroxychromane, 5-Hydroxycumarane, Spirochromane, Spiroindane, p-Alkoxyphenole, sterische gehinderte Phenole, Gallussäurederivate, Methylendioxybenzole, Amino-
50 phenole, 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
55 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.

R³

erforderlichen Atome bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann, für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, -NR⁴-COR⁵, -(CH₂)_m-NR⁸R⁹, -(CH₂)_n-CONR¹³R¹⁴ oder

5



10

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

R⁴, R⁶, R⁷, R⁹, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁷, R¹⁸, und R¹⁹R⁵Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

15

R⁸Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder NR⁶R⁷,R¹⁰-COR¹⁰R¹¹NR¹¹R¹²R¹²C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

20

R¹³Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,R¹⁶Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, -COR¹⁸ oder -CONHR¹⁹,

m

eine Zahl 1 bis 3

n

eine Zahl 0 bis 3

25

p

eine Zahl 2 bis 3 und

Y

0 oder NR¹⁷ bedeuten oderR¹³ und R¹⁴

gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome darstellen, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

30

Z

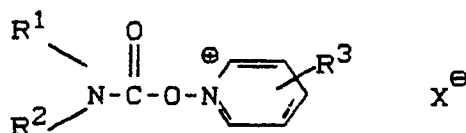
die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist;

35

X^e

(b)

40



45

worin

R¹, R², R³ und X^e die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen.

50

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).

55

Als Farentwicklerv Verbindung lassen sich sämtliche Entwicklerv Verbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethin- bzw. Indophenolfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farentwicklerv Verbindungen sind aromatische, mindestens eine primäre Amino-

gruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylondiamintyp, 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
 5 G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley und Sons, New York, Seite 545 ff. beschrieben.

Die Behandlung mit wäßrigen H_2O_2 kann gleichzeitig oder im Anschluß an die Entwicklung erfolgen.

Nach der Farbentwicklung und der H_2O_2 -Behandlung können ein saures Stoppbad oder eine Wässerung sowie Bleichen und Fixieren folgen, wobei auf Bleichen und Fixieren, insbesondere wegen der
 10 geringen Silbermengen, die gebildet werden, auf das Bleichen verzichtet werden kann. Das Fixieren kann durch eine Stabilisierung ersetzt werden.

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, Propylendiamintetraessig-
 15 säure, 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.

20 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.

25

Herstellung der Emulsionen

Eine monodisperse Silberchloridemulsion von $0,8 \mu m$ mittlerem Korndurchmesser wurde durch Doppelaufgang einer $AgNO_3$ - und $NaCl$ -Lösung, die Na_4IrCl_6 enthielt, hergestellt. Der Ir-Gehalt betrug $0,05 \times 10^{-6}$
 30 Mol/Mol Ag. Die Emulsion wurde in der üblichen Weise geflockt, gewaschen und mit Gelatine redispersiert. Das Gewichtsverhältnis Gelatine-Silber (als $AgNO_3$) betrug 0,5. Der Gehalt an $AgCl$ betrug 1 Mol pro kg Emulsion.

Anschließend wurde die Emulsion mit 20×10^{-6} Mol Thiosulfat und 2×10^{-6} Mol $AuCl_4$ pro Mol Ag zur optimalen Empfindlichkeit gereift. Nach Beendigung der Reifung wurde die Emulsion mit Blausensibilisator
 35 BS1 (400×10^{-6} Mol/Mol Ag) für den blauen Spektralbereich sensibilisiert und anschließend mit Stabilisator ST 1 (243×10^{-6} Mol/Mol Ag) stabilisiert.

Dieser Ausgangsemulsion wurde KBr-Lösung in unterschiedlichen Mengen zugesetzt jeweils bezogen auf Gesamtsilber:

40

	Mol%
EM 1	0
EM 2	0,5
45 EM 3	1
EM 4	2
EM 5	5
50 EM 6	10

Emulsion 7

55 Entsprechend EM 2 wurde eine grünempfindliche Emulsion mit 99,5 Mol% Chlorid, 0,5 Mol% Bromid und einem mittleren Korndurchmesser von $0,4 \mu m$ hergestellt (EM 7).

Emulsion 8

Entsprechend EM 2 wurde eine rotempfindliche Emulsion mit 99,5 Mol% Chlord, 0,5 Mol% Bromid und einem Korndurchmesser von 0,35 μm hergestellt (EM 8).

Beispiel 1

5

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m^2 . Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO_3 angegeben

10

Schichtaufbau 1

1. Schicht (Substratschicht):

0,3 g Gelatine

2. Schicht (blauempfindliche Schicht)

15 0,08 g AgNO_3 EM 1

1,0 g Gelatine

0,6 g Gelbkuppler GB 1

0,48 g Trikresylphosphat

3. Schicht (Schutzschicht):

20 1,1 g Gelatine

0,06 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,06 g Dibutylphthalat

4. Schicht (grünempfindliche Schicht):

0,05 g AgNO_3 EM 7

25 1,08 g Gelatine

0,4 g Purpurkuppler PP 1

0,43 g Trikresylphosphat

5. Schicht (UV-Schutzschicht):

1,3 g Gelatine

30 0,56 g UV-Absorber UV 1

0,3 g Trikresylphosphat

6. Schicht (rotempfindliche Schicht)

0,05 g AgNO_3 EM 8

0,70 g Gelatine

35 0,38 g Blaugrünkuppler BG 1

0,38 g Trikresylphosphat

7. Schicht (UV-Schutzschicht)

0,60 g Gelatine

0,2 g UV-Absorber UV 1

40 0,1 g Trikresylphosphat

8. Schicht (Härterschicht)

0,9 g Gelatine

0,2 g Härtungsmittel H 1

Beispiel 2 bis 6

45

Es wurden weitere Schichtaufbauten hergestellt, indem in Schicht 2 jeweils 0,08 g AgNO_3 EM 2 bis EM 6 eingesetzt wurden.

Die so hergestellten Schichtaufbauten der Beispiele 1 bis 6 wurden durch ein Sensitometer bildmäßig belichtet und wie folgt entwickelt:

50

55	Farbentwicklung	35° C	20 sec
	Verstärkung	23° C	10 sec
	Fixieren	23° C	20 sec
	Wässerung	23° C	60 sec

Da die Menge des entwickelten Silbers sehr gering war, wurde auf eine Bleichstufe verzichtet.

Farbentwicklerlösung

5

10

15

20

Polyglykol P 400	22	ml
Diethyl-hydroxylamin (85 Gew.-%ig)	6	ml
CD3	10	g
Kaliumsulfid	0,33	g
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	0,14	g
Kaliumhydrogencarbonat	5	g
Kaliumcarbonat	22	g
Kaliumhydroxid	8	g
Dodecylbenzolsulfonat	0,02	g
Methylbenzotriazol	0,005	g
mit Wasser auf 1000 ml auffüllen; pH 10,6		

25

Verstärkerbad

Wäßriges Wasserstoffperoxid 0,5 gew.-%ig mit KOH auf pH 7,0 stellen.

30

Fixierlösung

35

Ammoniumthiosulfat	50	g
Natriumsulfid	5	g
Natriumhydrogensulfid	2	g
mit Wasser auf 1000 ml auffüllen; pH 6,0		

40

Die verarbeiteten und getrockneten Proben wurden hinter Blau- Grün- und Rotfilter gemessen. Aus den Meßergebnissen (Tabelle 1) ist zu entnehmen, daß erstens ohne Bromidanteil zwar eine ausreichende Maximaldichte aber nur eine unbefriedigende Empfindlichkeit erreicht wird, daß zweitens der Bereich eines günstigen Bromidanteils in der Emulsion sehr eng begrenzt ist, und daß außerhalb dieses Bereiches in einer Schicht auch die anderen lichtempfindlichen Schichten negativ beeinflusst werden.

45

Beispiele 7 bis 12

Die Schichtaufbauten 1-6 wurden mit der Änderung, daß der blauempfindlichen Emulsion jeweils 0,4 mg/m² 5-Butylbenzotriazol zugesetzt wurden, wiederholt. Diese Schichtaufbauten 7-12 wurden gleichfalls durch ein Sensitometer belichtet und wie folgt entwickelt:

55

Entwickler-Verstärkerbad	35° C	20 sec
Fixierbad	23° C	20 sec
Wässerung	23° C	60 sec

5

Entwickler-Verstärkerlösung

Polyglykol P 400	22	ml
Diethyl-hydroxylamin (85 Gew.-%ig)	6	ml
CD3	10	g
Kaliumsulfid	0,33	g
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	0,14	g
Kaliumhydrogencarbonat	5	g
Kaliumcarbonat	22	g
Kaliumhydroxid	8	g
Dodecylbenzolsulfonat	0,02	g
Wasserstoffperoxid 35 gew.-%ig	10	ml
mit Wasser auf 1000 ml auffüllen; pH 10,6		

25

Die Meßergebnisse, die in Tabelle 2 aufgeführt sind, belegen, daß auch bei Verwendung einer einteiligen Entwicklerverstärkerlösung der Einfluß des Bromidanteils der Emulsion entscheidend für die Leistungsfähigkeit des Verstärkungsverfahrens ist.

30

35

40

45

50

55

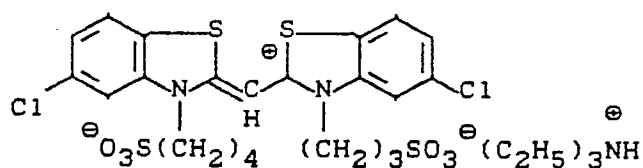
Tabelle 1

Bei- spiel	Mol% Br	D _{min}		D _{max}		E _{rel}		log (I.T)
		gb	pp	gb	pp	gb	pp	
1	0	0,23	0,12	2,55	2,46	22,9	24,5	25,8
2	0,5	0,16	0,10	2,54	2,33	26,2	24,5	25,5
3	1,0	0,14	0,10	2,62	2,42	26,0	24,2	25,1
4	2,0	0,17	0,10	2,60	2,36	24,4	23,7	24,6
5	5,0	0,19	0,11	1,94	1,99	21,8	23,7	24,9
6	10	0,26	0,11	1,47	1,23	21,0	22,9	24,0

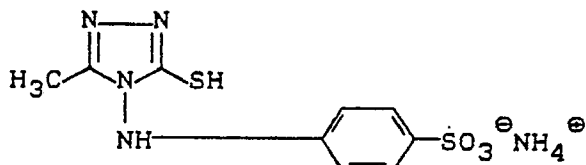
Tabelle 2

7	0	0,15	0,10	2,59	2,53	21,5	23,1	24,7
8	0,5	0,15	0,09	2,77	2,64	24,1	23,1	24,2
9	1,0	0,13	0,09	2,67	2,60	24,4	22,9	23,8
10	2,0	0,15	0,10	2,61	2,54	22,9	22,5	23,4
11	5,0	0,17	0,10	2,56	2,58	21,6	22,9	23,9
12	10	0,17	0,10	1,95	2,21	20,9	22,5	23,3

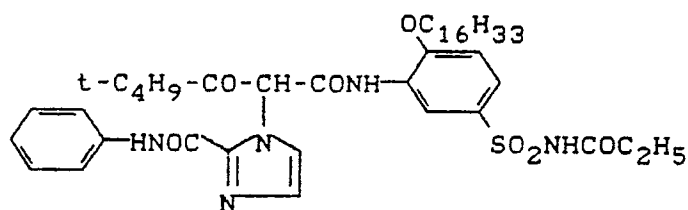
BS1



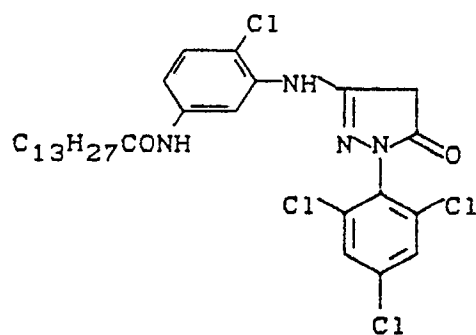
ST1



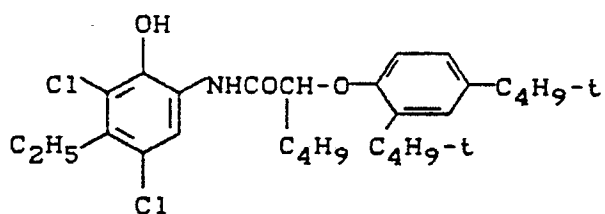
GB1



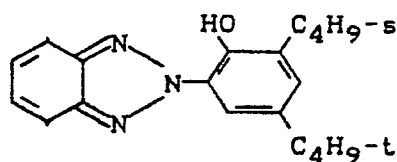
PP1



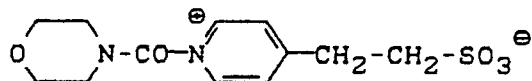
BG1



UV1



H1



Patentansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer rotempfindlichen, wenigstens einen Blaugrünekuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht sowie üblichen Zwischen- und Schutzschichten, dadurch gekennzeichnet, daß der Silberhalogenidauftrag aller

lichtempfindlichen Schichten, angegeben als AgNO_3 , 0,05 bis 0,2 g/m² beträgt und in wenigstens einer lichtempfindlichen Schicht als Emulsion eine Silberchloridbromidemulsion mit 0,1 bis 3 Mol-% Silberbromid verwendet wird.

- 5 2. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, bei dem wenigstens 50 % des Silberbromids sich an der Oberfläche der Silberhalogenidkörner befinden.
3. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Silberbromidgehalt 0,2 bis 2 Mol-% beträgt und die Silberhalogenidemulsion iodidfrei ist.
- 10 4. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsionen aller lichtempfindlichen Schichten AgClBr -Emulsionen mit 0,1 bis 3 Mol-% Silberbromid sind.
- 15 5. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bromidanteile an den Silberchlorbromiden der einzelnen lichtempfindlichen Schichten unterschiedlich sind.
6. Farbfotografisches Entwicklungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß ein bildmäßig belichtetes Material nach Anspruch 1 einer Colorentwicklung und einer Verstärkung mit H_2O_2 unterworfen wird.
- 20 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß mit einem Farbentwickler der p-Phenylendiaminreihe in einer Konzentration von 0,01 bis 0,1 Mol/l und einer Verstärkerlösung von 0,5 bis 25 g H_2O_2 /l entwickelt wird.
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Entwicklung und Verstärkung in einem Arbeitsgang durchgeführt werden.
9. Verfahren zur Herstellung von Farbbildern aus einem farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1 durch Entwickeln und Verstärkung gemäß Anspruch 6, Fixieren, Wässern und Trocknen, bei dem kein Bleichen erfolgt.

30

35

40

45

50

55