



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 464 409 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91109572.7**

51 Int. Cl.⁵: **G03C 7/30, G03C 7/392**

22 Anmeldetag: **11.06.91**

30 Priorität: **23.06.90 DE 4020058**

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.01.92 Patentblatt 92/02

W-5090 Leverkusen 1(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

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

Hegelstrasse 25

W-5090 Leverkusen(DE)

Erfinder: **Vetter, Hans, Dr.**

Gerstenkamp 19

W-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: **Odenwälder, Heinrich, Dr.**

Am Arenzberg 37

W-5090 Leverkusen 3(DE)

54 **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

57 Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer rot empfindlichen, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht sowie üblichen Zwischen- und Schutzschichten, bei dem der Silberhalogenidauftrag aller lichtempfindlichen Schichten, angegeben als AgNO₃, nicht mehr als 0,3 g/m² beträgt und die farbkupplerhaltigen Schichten in hydrophoben Öltröpfchen gelöst wenigstens eine p-Phenylendiaminverbindung mit einer primären Aminogruppe und wenigstens einem Ballastrest enthalten, läßt sich sehr umweltfreundlich mit einem Verstärkungsbad entwickeln.

EP 0 464 409 A1

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das sich durch einen besonders geringen Silberauftrag auszeichnet und das umweltfreundlich verarbeitet wird, ohne daß ein eigentliches Color-Entwicklungsbad notwendig ist.

Es ist bekannt, farbfotografische Silberhalogenidmaterialien mit geringem Silberauftrag mit einem dem Farbeentwicklungsbad nachfolgenden, H₂O₂ enthaltenden Verstärkungsbad zu verarbeiten, sogenannte Verstärkungsverfahren.

Es wurde nun gefunden, daß sich farbfotografische Silberhalogenidmaterialien mit geringem Silberauftrag nach dem Verstärkungsverfahren zu ausgezeichneten Farbbildern verarbeiten lassen, ohne daß ein Farbentwicklungsbad durchlaufen wird, wenn die farbfotografischen Materialien in den farbkupplerhaltigen Schichten in hydrophoben Öltröpfchen gelöst wenigstens eine p-Phenylendiaminverbindung mit einer primären Aminogruppe und wenigstens einem Ballastrest enthalten.

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 AgNO₃, nicht mehr als 0,3 g/m² beträgt und die farbkupplerhaltigen Schichten in hydrophoben Öltröpfchen gelöst wenigstens eine p-Phenylendiaminverbindung mit wenigstens einer primären Aminogruppe und wenigstens einem Ballastrest enthalten.

Vorzugsweise enthält das farbfotografische Material in wenigstens einer lichtempfindlichen Schicht als Emulsion eine Silberchloridbromidemulsion mit 0,05 bis 3 Mol-% Silberbromid. Insbesondere befinden sich wenigstens 50 % des Silberbromids an der Oberfläche der Silberhalogenidkörner. Solche Emulsionen erhält man besonders dadurch, daß man AgCl-Emulsionen und AgClBr-Emulsionen mit geringerem Bromidgehalt als gewünscht nach der Sensibilisierung mit der wäßrigen Lösung eines Bromids behandelt.

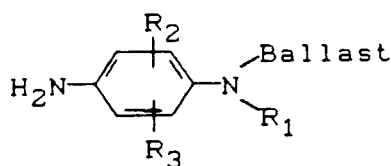
Vorzugsweise sind die Emulsionen aller lichtempfindlichen Schichten AgClBr-Emulsionen der genannten Art, wobei die Bromidanteile innerhalb des gesteckten Rahmens von Schicht zu Schicht unterschiedlich sein können.

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.

Vorzugsweise werden Farbkuppler und p-Phenylendiaminverbindung gemeinsam in einem hochsiedenden hydrophoben Lösungsmittel ("Ölbildner") gelöst, und diese Lösung in einer wäßrigen Gelatinelösung emulgiert.

Die p-Phenylendiaminverbindung entspricht insbesondere der Formel

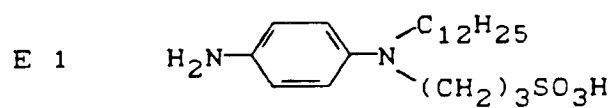


worin Ballast ein Ballastrest, insbesondere ein C₁₀-C₂₀-Alkylrest,

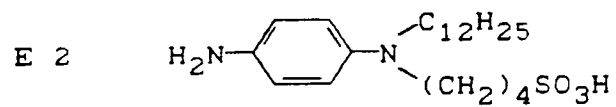
R₁ ein gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 2 bis 4 C-Atomen, der als Substituenten insbesondere wenigstens einen OH-, SO₃H-, COOH- oder CH₃SO₂NH-Rest aufweist,

R₂ und R₃ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

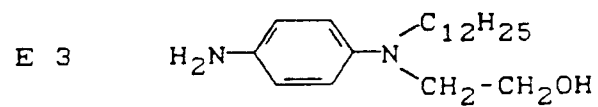
Geeignete Verbindungen entsprechen den folgenden Formeln:



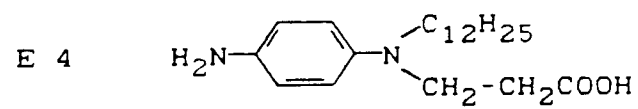
5



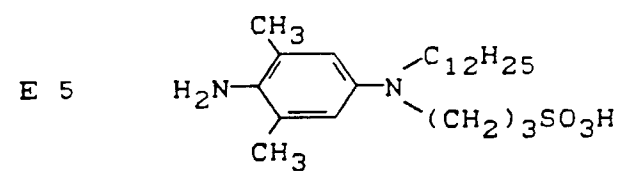
10



15



20



25

30

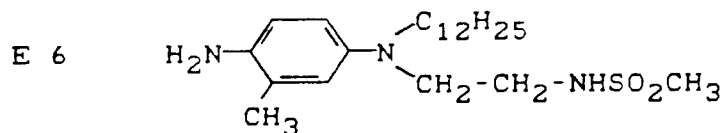
35

40

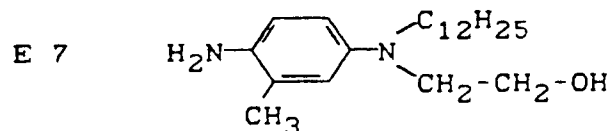
45

50

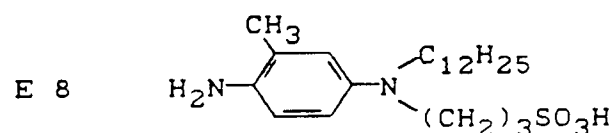
55



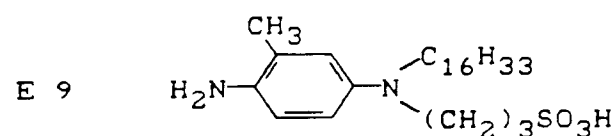
5



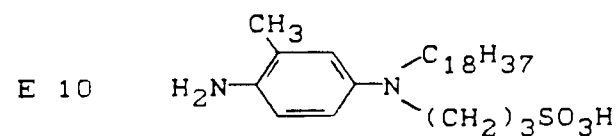
10



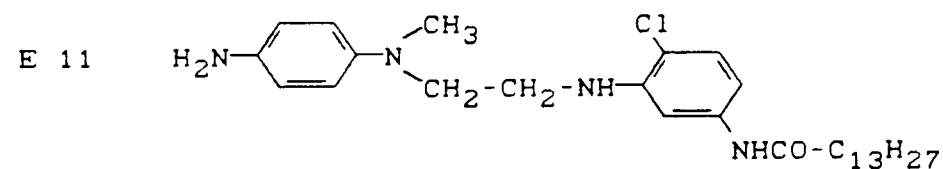
15



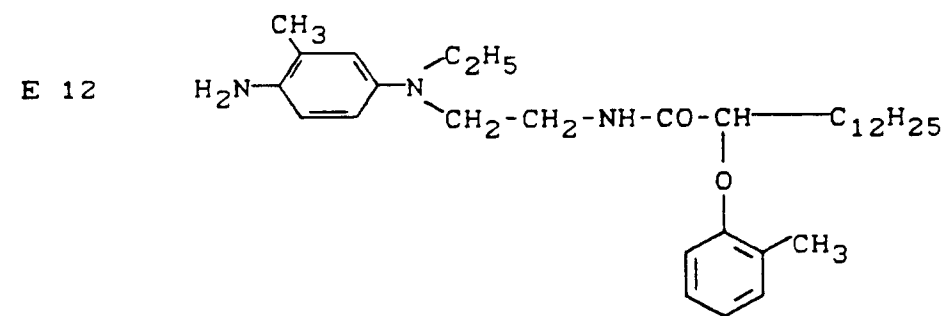
20



25



35



40

45

Als p-Phenylendiaminverbindungen mit wenigstens einem Ballastrest werden auch solche p-Phenylendiaminverbindungen verstanden, mit denen ein Latex beladen ist.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Latices, gleiche oder verschiedene, sowohl mit Farbkuppler als auch mit p-Phenylendiaminverbindungen zu beladen. Zu dieser Technik 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 und US-A 3 291 113 verwiesen.

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

aufgetragen sind.

Der Silberhalogenidauftrag, angegeben als AgNO_3 beträgt vorzugsweise 0,05 bis 0,3 g/m².

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Bilderzeugungsverfahren für das vorstehend genannte Material, bei dem nach bildmäßiger Belichtung das Material mit wäßrigem H_2O_2 behandelt wird.

5 Die Konzentrationen an H_2O_2 beträgt vorzugsweise 0,5 bis 25 g/l.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das farbfotografische Material oder das Verstärkerbad eine Schwarzweiß-Entwicklersubstanz (z.B. Phenidon, Hydrochinon, Metol, Amidol in einer Menge von 0,01 bis 1,0 g/l.

10 Der 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, welches 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.

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

20 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.

30 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, Hydroxygruppen und aktive Methylengruppen.

35 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.

40 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.

45 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 oder Abmischungen davon sind bevorzugt. Die Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenzotriazol oder Silberbehenat.

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

55 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, Thio-

ether, 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 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. Alkylloxidverbindungen, Glycerinverbindungen oder Glycidolverbindungen, kationische Tenside, z.B. höhere Alkylamine, quartäre Ammoniumsalze, Pyridinverbindungen und andere heterocyclische Verbindungen, Sulfoniumverbindungen
 5 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. 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.

10 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
 15 (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
 20 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
 25 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
 30 einer Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Kern, sowie Apomercocyanine mit einer Rhodanionengruppe.

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
 35 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
 40 080 211 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, der p-Phenylendiaminderivate oder anderer Verbindungen in Silberhalogenidemulsionsschichten kann in der Weise erfolgen, daß zunächst von der betreffenden Verbindung eine
 45 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.

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

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

55 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, Benzoessäureester, Amide, Fettsäureester, Trimesinsäureester, Alkohole, Phenole, Anilinderi-

vate 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, Diethyldodecanamid, 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 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 Entwickleroxidationsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

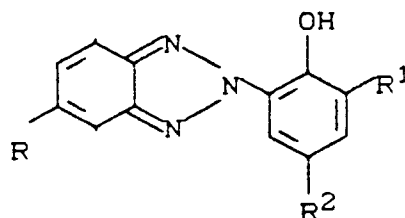
Geeignete Mittel, die auch Scavenger oder EOP-Fänger genannt werden, werden in Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel VII, 17 842 (Feb. 1979) und 18 716 (Nov. 1979), Seite 650 sowie in EP-A-0 069 070, 0 098 072, 0 124 877, 0 125 522 beschrieben.

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandhalter, 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.

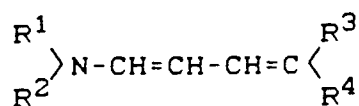
UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch UV-reiches Tageslicht schützen. Üblicherweise werden für die beiden Aufgaben Verbindungen unterschiedlicher Struktur eingesetzt. Beispiele sind arylsubstituierte Benzotriazolverbindungen (US-A-3 533 794), 4-Thiazolidonverbindungen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

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

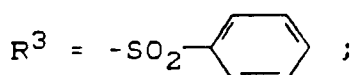
Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind



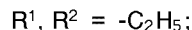
- R, R¹ = H; R² = -C₄H₉-t
- R = H; R¹, R² = -C₄H₉-t
- R = H; R¹, R² = -C₅H₁₁-t
- R = H; R¹ = -C₄H₉-s; R² = -C₄H₉-t
- R = Cl; R¹ = -C₄H₉-t; R² = -C₄H₉-s
- R = Cl; R¹, R² = -C₄H₉-t
- R = Cl; R¹ = -C₄H₉-t; R² = -CH₂-CH₂-COOC₈H₁₇
- R = H; R = -C₁₂H₂₅-i; R² = -CH₃
- R, R¹, R² = -C₄H₉-t



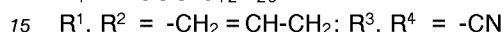
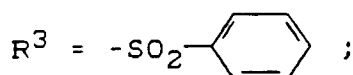
- R¹, R² = -C₆H₁₃-n; R³, R⁴ = -CN
- R¹, R² = -C₂H₅;



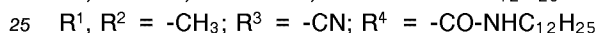
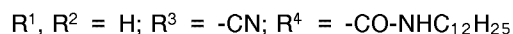
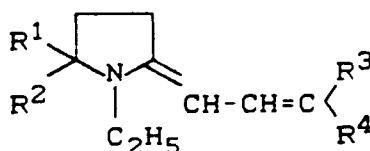
5



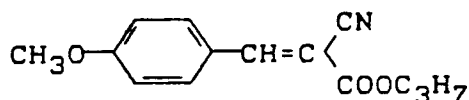
10



20



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

40 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).

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

45 Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat.
Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilität 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 Hydroxygruppen, 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.

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 Mucochloraldehyd; Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Di-chlordioxan; und anorganische Härter, wie Chromalaun und Zirkonsulfat.

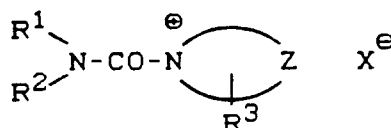
Die Härtung kann in bekannter Weise dadurch bewirkt werden, daß das Härtungsmittel der Gießlösung für die zu härtende Schicht zugesetzt wird, oder dadurch, daß die zu härtende Schicht mit einer Schicht überschichtet wird, die ein diffusionsfähiges Härtungsmittel enthält.

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

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

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

(a)

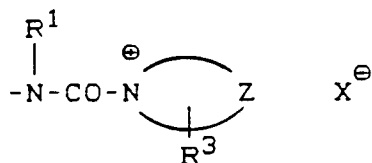


worin

R¹

R²

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



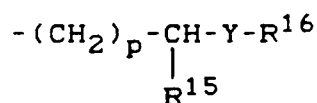
R¹ und R²

verknüpft ist, oder zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome bedeuten, wobei der Ring z.B.

R³

durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann, für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, -NR⁴-COR⁵, (CH₂)_mNR⁸R⁹, -(CH₂)_nCONR¹³R¹⁴ oder

5



10

R⁴, R⁶, R⁷, R⁹, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁷, R¹⁸, und R¹⁹

R⁵

R⁸

15

R¹⁰

R¹¹

R¹²

R¹³

20

R¹⁶

m

n

p

25

Y

R¹³ und R¹⁴

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

Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder NR⁶R⁷,

-COR¹⁰

NR¹¹R¹²

C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, -COR¹⁸ oder -CONHR¹⁹,

eine Zahl 1 bis 3

eine Zahl 0 bis 3

eine Zahl 2 bis 3 und

0 oder NR¹⁷ bedeuten oder

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

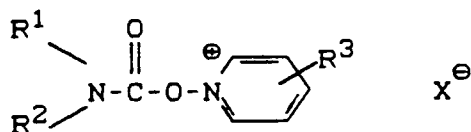
die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist;

35

X^e

(b)

40



45

worin

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

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).

50

55

Als Bleichmittel können z.B. Fe(III)-Salze und Fe(III)-Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Eisen-(III)-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B. von Ethylendiamintetraessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignete als

Bleichmittel sind weiterhin Persulfate und Peroxide, z.B. Wasserstoffperoxid.

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

5 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.

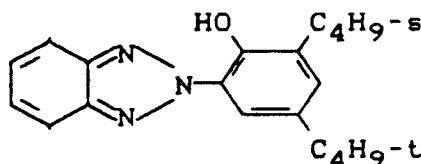
10 Beispiel 1

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 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben. Alle Emulsionen waren mit 0,8 g Butylbenzotriazol/100 g AgNO₃ stabilisiert. Vor dem Beguß wurden alle Gießlösungen auf pH 5,5 eingestellt.

Schichtaufbau 1 (Vergleich)

- 20 1. Schicht (Substratschicht):
0,3 g Gelatine
2. Schicht (blauempfindliche Schicht)
0,09 g AgNO₃ einer spektral blau sensibilisierten AgCl_{0,994}Br_{0,005}I_{0,001}-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm
- 25 1,42 g Gelatine
0,95 g Gelbkuppler GB 1
1,0 g Trikresylphosphat
3. Schicht (Zwischenschicht)
1,1 g Gelatine
- 30 0,06 g 2,5-Dioctylhydrochinon
0,06 g Dibutylphthalat
4. Schicht (grünempfindliche Schicht):
0,62 g AgNO₃ einer spektral grün sensibilisierten AgCl_{0,995}Br_{0,005}-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,6 µm,
- 35 1,20 g Gelatine,
0,41 g Purpurkuppler PP 1
0,35 g Dibutylphthalat,
0,25 g Trikresylphosphat
5. Schicht (V-Schutzschicht)
40 1,3 g Gelatine
0,56 g UV-Absorber der Formel

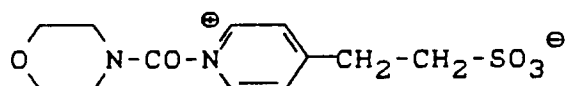
45



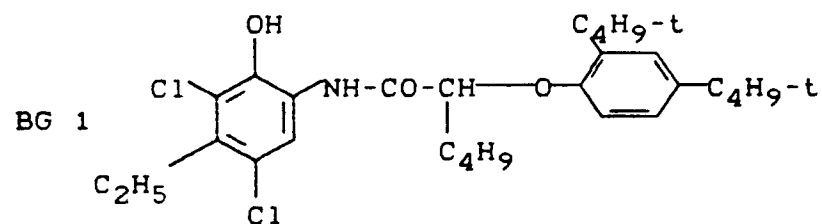
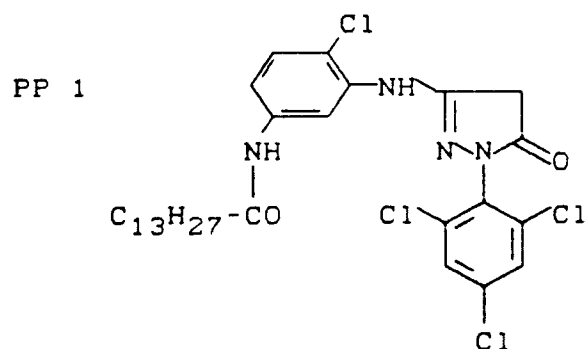
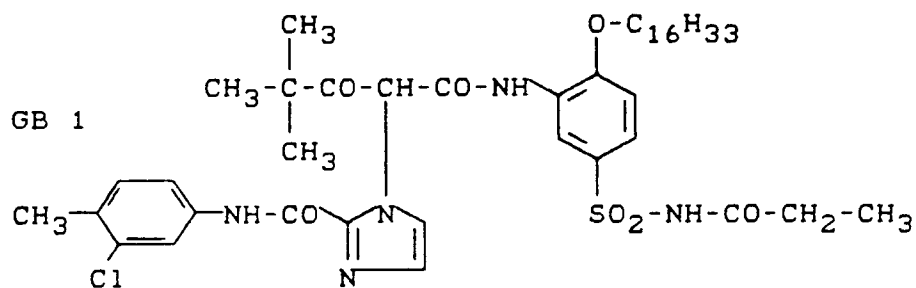
- 50 0,3 g Trikresylphosphat
6. Schicht (rotempfindliche Schicht)
0,054 g AgNO₃ einer spektral rot sensibilisierten AgCl_{0,993}Br_{0,007} Emulsion mittlerer Korndurchmesser 0,55 µm,
0,85 g Gelatine
- 55 0,38 g Blaugrünkuppler BG 1
0,38 g Trikresylphosphat
7. Schicht (UV-Schutzschicht)
0,60 g Gelatine

EP 0 464 409 A1

- 0,2 g UV-Absorber (wie in der 5. Schicht)
- 0,1 g Trikresylphosphat
- 8. Schicht (Härterschicht)
- 0,9 g Gelatine
- 5 0,2 g Härtungsmittel der Formel



15 Verwendete Farbkuppler:



50 Schichtaufbau B (Vergleich)

Wie Schichtaufbau 1A, jedoch

Zusatz von 0,10 g Phenidon/m² zur

55 2. Schicht, 0,08 g Phenidon/m² zur 4. Schicht, und 0,07 g Phenidon zur 6. Schicht

Schichtaufbau C (erfindungsgemäß)

Wie Schichtaufbau A, jedoch

in der 2. Schicht 0,95 g GB 1 und 0,5 g E 6 zusammen in TKP emulgiert;
 in der 4. Schicht 0,41 g PP 1 und 0,28 g E 6 zusammen in TKP emulgiert
 5 in der 6. Schicht 0,38 g BG 1 und 0,30 g E 6 zusammen in TKP emulgiert.

Schichtaufbau D (erfindungsmäßig)

Wie Schichtaufbau C, jedoch zusätzlich die in Schichtaufbau B genannten Mengen an Phenidon zur 2., 4.
 10 und 6. Schicht.

Schichtaufbau E (erfindungsgemäß)

Wie Schichtaufbau C, jedoch gleiche Menge E 2 statt E 6; E 2 wurde getrennt vom Farbkuppler in TKP
 15 emulgiert.

Schichtaufbau F (erfindungsgemäß)

Wie Schichtaufbau E, jedoch mit Zusatz der bei Schichtaufbau B genannten Mengen an Phenidon in
 20 der 2., 4. und 6. Schicht.

Die so hergestellten Schichtaufbauten A bis F wurden in einem Sensitometer hintereinem Graustufenkeil
 bildmäßig 1/100 s belichtet und mit den nachfolgenden Bändern verarbeitet:

25 Verstärkerbad I

Entwickler-Verstärkerlösung

30	Polyglykol P 400	22	ml
	Diethyl-hydroxylamin (85 gew.-%ig)	6	ml
	Farbentwickler CD 3	10	g
	Kaliumsulfid	0,33	g
35	1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	0,14	g
	Kaliumhydrogencarbonat	5	g
	Kaliumcarbonat	22	g
40	Kaliumhydroxid	8	g
	Dodecylbenzolsulfonat	0,02	g
	Wasserstoffperoxid 35 gew.-%ig	10	ml
45	mit Wasser auf 1000 ml auffüllen; pH 10,6		

Da der Farbentwickler mit dem Wasserstoffperoxid bereits in der Lösung langsam reagiert, wurde diese
 Lösung kurz vor Gebrauch frisch angesetzt.

50 Verstärkerbad II

Wäßriges Wasserstoffperoxid 0,5 gew.-%ig mit KOH auf pH 10,6 stellen, dann Zusatz von 0,5 g
 Phenidon auf 1000 ml

55 Verstärkerbad III

Wie Verstärkerbad II, aber ohne Phenidon.

Fixierlösung

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

10

Verarbeitung der Proben A bis F:

15	Verstärkerbad:	35° C	20 sec
	Fixierbad :	23° C	20 sec
	Wässerung :	23° C	60 sec

20 Da die Menge des entwickelten Silbers bei allen Proben und allen Verarbeitungen nur sehr gering war, wurde auf eine Bleichstufe verzichtet.

Die Farbdichtekurven der so verarbeiteten Proben A bis F wurden hinter Blau-, Grün- und Rotfilter gemessen; die sensitometrischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

25 Wie man aus dieser Tabelle entnehmen kann, erhält man mit dem phenidonfreien, farbentwicklerfreien, umweltfreundlichen Verstärkerbad III brauchbare sensitometrische Daten (d.h. solche wie beim Vergleichsbad I) nur mit den erfindungsgemäßen Schichtaufbauten D und F; dagegen erhält man mit dem phenidongehaltigen, farbentwicklerfreien, umweltfreundlichen Bad brauchbare sensitometrische Daten außerdem auch noch bei den erfindungsgemäßen (phenidonfreien) Schichtaufbauten C und E.

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

Probe	Verstärkerbad	Schichtaufbau	D _{min}			D _{max}			E _{rel}			log (I.T)
			gb	pp	bg	gb	pp	bg	gb	pp	bg	
1	I	A	0,15	0,10	0,09	2,72	2,68	2,55	24,0	23,8	24,3	24,1
2		B	0,16	0,11	0,11	2,76	2,70	2,52	24,2	24,0	24,1	
3		C	0,19	0,20	0,22	2,78	2,73	2,56	24,3	23,9	23,8	23,9
4		D	0,20	0,22	0,21	2,64	2,62	2,48	24,0	24,0	23,9	
5		E	0,17	0,18	0,16	2,79	2,80	2,62	24,3	24,1	23,9	23,2
6		F	0,19	0,18	0,17	2,58	2,60	2,50	23,6	23,5	23,2	
7	II	A	0,07	0,09	0,09	0,20	0,22	0,21	-	-	-	-
8		B	0,09	0,10	0,12	0,24	0,25	0,24	-	-	-	
9		C	0,16	0,15	0,15	2,65	2,64	2,60	23,8	23,3	23,6	23,4
10		D	0,17	0,16	0,15	2,83	2,78	2,69	23,2	23,3	23,4	
11		E	0,14	0,15	0,14	2,70	2,64	2,54	23,9	23,8	23,6	24,1
12		F	0,16	0,16	0,15	2,88	2,82	2,70	24,4	24,3	24,1	
13	III	A	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-	-
14		B	0,08	0,10	0,11	0,15	0,15	0,16	-	-	-	
15		C	0,03	0,03	0,04	0,50	0,48	0,49	-	-	-	23,6
16		D	0,16	0,14	0,15	2,68	2,58	2,54	23,8	23,4	23,6	
17		E	0,04	0,05	0,02	0,54	0,53	0,52	-	-	-	24,0
18		F	0,18	0,12	0,13	2,74	2,72	2,63	24,3	24,6	24,0	

Patentansprüche

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

lichtempfindlichen Schichten, angegeben als AgNO_3 , nicht mehr als $0,3 \text{ g/m}^2$ beträgt und die farbkupplerhaltigen Schichten in hydrophoben Öltröpfchen gelöst wenigstens eine p-Phenylendiaminverbindung mit einer primären Aminogruppe und wenigstens einem Ballastrest enthalten,

- 5 **2.** Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in wenigstens einer lichtempfindlichen Schicht als Emulsion eine Silberchloridbromidemulsion mit 0,05 bis 3 Mol-% Silberbromid verwendet wird.
- 10 **3.** Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, bei dem wenigstens 50 % des Silberbromids sich an der Oberfläche der Silberhalogenidkörner befinden.
- 4.** Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Silberbromidgehalt 0,2 bis 2 Mol-% beträgt und die Silberhalogenidemulsion iodidfrei ist.
- 15 **5.** Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsionen aller lichtempfindlichen Schichten AgClBr -Emulsionen mit 0,05 bis 3 Mol-% Silberbromid sind.
- 6.** Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bromidanteile an den Silberchlorbromiden der einzelnen lichtempfindlichen Schichten unterschiedlich sind.
- 20 **7.** Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Silberhalogenidauftrag, angegeben als AgNO_3 , $0,05$ bis $0,2 \text{ g/m}^2$ beträgt.
- 8.** Farbfotografisches Entwicklungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß ein bildmäßig belichtetes Material nach Anspruch 1 einer Verstärkung mit H_2O_2 unterworfen wird.
- 25 **9.** Verfahren zur Herstellung von Farbbildern aus einem farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1 durch Verstärkung gemäß Anspruch 7, Fixieren, Wässern und Trocknen, bei dem kein Bleichen erfolgt.

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	DE-A-3 228 192 (FUJI) * Seite 31, Zeilen 19 - 23 ** Seite 54, Zeilen 28 - 29 ** Seite 56, Zeilen 3 - 4 ** Seite 56, Zeilen 16 - 17 ** Seite 56, Zeilen 26 - 27 ** Seite 62, Zeilen 1 - 16; Anspruch 1 * - - -	1-9	G 03 C 7/30 G 03 C 7/392
Y	EP-A-0 273 430 (FUJI) * Seite 3, Zeilen 33 - 38 ** Seite 4, Zeilen 9 - 11 ** Seite 61 * - - -	1-9	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 6, no. 79 (P-115)(957) 18 Mai 1982, & JP-A-57 14839 (KONISHIROKU) 26 Januar 1982, * das ganze Dokument * - - - - -	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			G 03 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	17 September 91	MAGRIZOS S.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	