

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 495 364 A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92100109.5**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **G03C 7/305, G03C 7/30**

22 Anmeldetag: **07.01.92**

30 Priorität: **17.01.91 DE 4101179**

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**22.07.92 Patentblatt 92/30**

**W-5090 Leverkusen 1(DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB IT**

72 Erfinder: **Matejec, Reinhart, Dr.**  
**Hegelstrasse 25**  
**W-5090 Leverkusen 1(DE)**  
Erfinder: **Helling, Günter, Dr.**  
**In der Hildscheid 16**  
**W-5068 Odenthal(DE)**

54 **Farbfotografisches Negativ-Aufzeichnungsmaterial mit DIR-Verbindungen.**

57 Mit einem farbfotografischen Negativ-Aufzeichnungsmaterial, das für mindestens einen der Spektralbereiche Blau, Grün, Rot ein aus mehreren Teilschichten bestehendes Silberhalogenid und Farbkuppler enthaltendes Laminat enthält, bestehend aus mindestens einer mittleren Teilschicht B sowie darüber und darunter angeordneten Teilschichten A, A', A'', A''', ....., wobei die mittlere Teilschicht B eine um mindestens 3 DIN höhere Empfindlichkeit hat als jede der Teilschichten A, A', A'', A''',..., und bei den die Teilschicht B eine DIR-Verbindung enthält, die einen Inhibitor mit einer diffusibility von nicht kleiner als 0,4 freizusetzen vermag, werden bei verringertem Silberhalogenidauftrag geringe Farbkörnigkeit und hohe Interimage-Effekte erhalten.

**EP 0 495 364 A2**

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Negativ-Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer farbkupplerhaltigen lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht für jeden der Spektralbereiche Blau, Grün, Rot, das für mindestens einen der Spektralbereiche Blau, Grün, Rot ein aus mehreren Teilschichten bestehendes Silberhalogenid und Farbkuppler enthaltendes Laminat und in mindestens einer der genannten

5 Teilschichten eine DIR-Verbindung enthält. Durch eine besondere Auswahl und Anordnung der einzelnen Teilschichten innerhalb des genannten Laminates und durch eine besondere Auswahl geeigneter DIR-Verbindungen, insbesondere DIR-Kuppler wird ein farbfotografisches Negativ-Aufzeichnungsmaterial geschaffen, das bei vergleichsweise geringem Silberhalogenidauftrag eine gute Farbkörnigkeit und hohen Interimage-Effekt ermöglicht.

10 Zur Verbesserung der Farbwiedergabe enthalten moderne farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien auf Silberhalogenidbasis in der Regel sogenannte DIR-Kuppler (DIR = development inhibitor releasing). Durch die Inhibierungswirkung dieser DIR-Kuppler bei der Entwicklung der Silberhalogenidemulsionsschicht entsteht im Schichtaufbau nach Weißbelichtung eine flachere Gradation als nach Farbauszugsbelichtung (z.B. nur mit rotem, nur mit grünem oder nur mit blauem Licht). In der Literatur wird dieser Effekt als Inter-Image-Effekt (IIE) bezeichnet.

15 Gemessen wird der IIE (T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4. Auflage, Mc Millan Co. N.Y. (1977) S. 574 und 614) als prozentuale Aufteilung der Farbgradation bei Farbauszugsbelichtung mit Licht des entsprechenden Spektralbereichs in Relation zu derjenigen Farbgradation, die sich bei Belichtung mit weißem Licht einstellt.

20 Weitere vorteilhafte Wirkungen von DIR-Kupplern bestehen in der verbesserten Farbkörnigkeit sowie in der verbesserten Schärfe durch hohe sogenannte Kanteneffekte (Literatur: C.R. Barr, J.R. Thistle, P.W. Vittum: "Development-Inhibitor-Releasing (DIR) Couplers in Color Photography", Phot. Sci. Eng. 13, 74, 214 (1969)).

25 Moderne farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien enthalten ferner in der Regel für jeden einzelnen der Spektralbereiche Blau, Grün, Rot nicht nur eine Silberhalogenidschicht, sondern mehrere Teilschichten, die sich in ihrer Empfindlichkeit unterscheiden (z.B. DE-C-1 121 470). Solche Teilschichten gleicher Spektralempfindlichkeit können im Schichtaufbau in Form von Doppel- oder Mehrfach-Schichtpaketen jeweils benachbart angeordnet sein; es sind aber auch Schichtaufbauten bekannt, wo einzelne Teilschichten (jeweils durch Trenn- oder Filterschichten voneinander getrennt) alternierend angeordnet sind (z.B. DE-A-1 958 709, DE-A-25 30 645; DE-A-26 22 922). In DE-A-31 13 003 ist ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem aus mehreren Teilschichten bestehenden Laminat beschrieben, bei dem eine vergleichsweise empfindlichere Silberhalogenidemulsions-(teil-)schicht zwischen vergleichsweise weniger empfindlichen farbkupplerhaltigen Teilschichten eingeschlossen ist. Sowohl in der empfindlicheren als auch in den weniger empfindlichen Teilschichten können DIR-Kuppler vorhanden sein. Mit diesem Material soll bei höherer

30 Empfindlichkeit eine verbesserte Schärfe und Farbkörnigkeit erzielt werden.

35 DIR-Kuppler können in einer oder auch mehreren Silberhalogenidemulsionsschichten eines farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials enthalten sein je nach dem angestrebten Verwendungszweck. Zweckmäßig enthält mindestens eine blauempfindliche, eine grünempfindliche und eine rot empfindliche Schicht je einen geeigneten DIR-Kuppler, und wenn für einen oder mehrere der Spektralbereiche Blau, Grün, Rot jeweils mehrere Teilschichten unterschiedlicher Empfindlichkeit vorhanden sind, ist der DIR-Kuppler zweckmäßigerweise mindestens in einer weniger empfindlichen Teilschicht eines mehrschichtigen Schichtsystems im wesentlichen gleicher Spektralempfindlichkeit vorhanden. DIR-Kuppler, die einen Inhibitor mit einer hohen diffusibility freisetzen vermögen, ("diffusive development inhibitor-releasing compound") können auch so eingesetzt werden, daß ihre Menge in einer weniger empfindlichen Teilschicht am größten ist (EP-A-0 318 992). Um mit einer möglichst geringen Menge eines eingesetzten DIR-Kupplers eine möglichst große Wirkung in der einen oder anderen Hinsicht zu erzielen, ist es günstig, solche DIR-Kuppler zu verwenden, die bei der Entwicklung Inhibitoren mit einer möglichst großen Inhibierungsstärke freisetzen.

40 Ziel der Erfindung ist es, ein farbfotografisches Negativ-Aufzeichnungsmaterial zu schaffen, das bei vorgegebener Lichtempfindlichkeit und vorgegebenem Belichtungsspielraum mit möglichst wenig Silberhalogenid-Auftrag pro m<sup>2</sup> eine möglichst geringe Farbkörnigkeit und möglichst hohe Interimage-Effekte aufweist.

Aus ökologischen Gründen werden fotografische Materialien mit möglichst niedrigem Silberhalogenidauftrag (AgX) pro m<sup>2</sup> angestrebt, da AgX-ärmere Schichten weniger aggressive Verarbeitungsbäder, geringere Regenerierungszeiten und geringere Wässerung erfordern.

55 Andererseits bewirkt eine bloße Verminderung des Silberhalogenidauftrags in üblichen Schichtaufbauten entweder eine Verminderung der fotografischen Empfindlichkeit, eine Verminderung des Belichtungsspielraums (ausgedrückt durch Maximalfarbdichte und/oder Gradation) oder Erhöhung der Farbkörnigkeit. Außerdem ist es schwierig, mit Schichtaufbauten von niedrigem Silberhalogenid-Auftrag genügend hohe

Interimage-Effekte zu erzielen.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein fotografisches Color-Negativ-Aufnahme-Material bereitzustellen, bei dem der Silberhalogenid-Auftrag vermindert werden kann, ohne daß Einbußen an Lichtempfindlichkeit, Belichtungsspielraum oder Interimageeffekten oder Verschlechterung der Farbkörnigkeit auftritt.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Negativ-Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer farbkupplerhaltigen lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht für jeden der Spektralbereiche Blau, Grün, Rot, das für mindestens einen der Spektralbereiche Blau, Grün, Rot ein aus mehreren Teilschichten bestehendes Silberhalogenid und Farbkuppler enthaltendes Laminat enthält, bestehend aus mindestens einer mittleren Teilschicht B sowie darüber und darunter angeordneten Teilschichten A, A', A'', A''', ....., wobei die mittlere Teilschicht B eine um mindestens 3 DIN höhere Empfindlichkeit hat als jede der Teilschichten A, A', A'', A''', ....., dadurch gekennzeichnet, daß die Teilschicht B eine DIR-Verbindung enthält, die einen Inhibitor mit einer diffusibility von nicht kleiner als 0,4 freizusetzen vermag.

Für mindestens einen der Spektralbereiche Blau, Grün, Rot, vorzugsweise für jeden dieser Spektralbereiche, ist also ein aus mehreren Teilschichten bestehendes Laminat vorhanden. Diese Laminare weisen beispielsweise eine der folgenden Strukturen auf:

**A / B / A'**  
**A/A'' / B / A'**  
**A/A'' / B / A' / A'''**

Es können aber auch noch weitere Teilschichten (A, A'...) einer vergleichsweise geringeren Empfindlichkeit vorhanden sein. Ebenso kann auch die vergleichsweise empfindlichere Teilschicht B ihrerseits in weitere Teilschichten unterteilt sein. Der Unterschied in der Lichtempfindlichkeit zwischen der Teilschicht B und jeder der Teilschichten A, A', A'', A''', .... beträgt mindestens 3 DIN, vorzugsweise mindestens 5 DIN.

Innerhalb eines Laminates weisen die Teilschichten A, A', A'', A''', ....., sofern sie überhaupt in nennenswertem Ausmaß lichtempfindlich sind, die gleiche oder eine ähnliche Spektralempfindlichkeit auf wie die Teilschicht B, d.h. die Teilschichten eines Laminates sind im wesentlichen für Licht des gleichen Spektralbereiches empfindlich.

Die Teilschichten A, A', A'', A''', .... können ebenso wie die lichtempfindliche Teilschicht B lichtempfindliches Silberhalogenid enthalten; in Art und Zusammensetzung des Silberhalogenid können sie aber untereinander verschieden sein. Die Teilschichten eines Laminates, mindestens aber eine oder mehrere von ihnen enthalten Farbkuppler für die chromogene Einengung eines in der Regel zur Spektralempfindlichkeit des Laminates komplementärfarbige Bildfarbstoffes.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial enthält ferner in mindestens einer vergleichsweise empfindlicheren Teilschicht B eine DIR-Verbindung die bei der Entwicklung einen Inhibitor mit einer diffusibility  $D_f$  von nicht kleiner als 0,4 freizusetzen vermag.

Bezüglich der Definition der diffusibility  $D_f$  und einer Methode zu ihrer Bestimmung ist zu verweisen auf EP-A-0 115 302.

Die diffusibility  $D_f$  wird für die Zwecke der vorliegenden Erfindung nach folgender Methode bestimmt und definiert:

Mehrschichtige Testmaterialien A und B wurden wie folgt hergestellt:

Testmaterial A

Auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat werden folgende Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen.

Die Mengenangaben beziehen sich auf 1 m<sup>2</sup>. Für den Silberhalogenidauftrag wird die entsprechende Menge AgNO<sub>3</sub> angegeben. Die Silberhalogenidemulsionen sind mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pro 100 g AgNO<sub>3</sub> stabilisiert.

Silberhalogenidemulsion: Silberbromidiodidemulsion mit 7 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 µm, würfelförmige Kristalle mit abgerundeten Ecken.

Schicht 1    rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion der angegebenen Art aus 4,57 g AgNO<sub>3</sub>  
                   0,754 g Blaugrünkuppler K, gelöst in  
                   0,6 g Dibutylphthalat und dispergiert  
                   0,603 g Gelatine

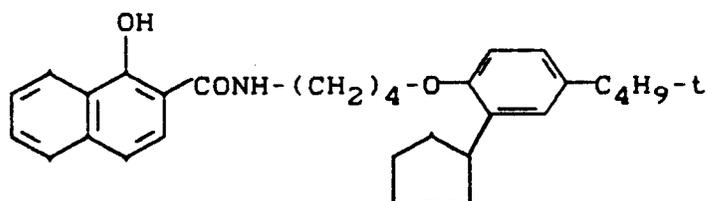
Schicht 2 unsensibilisierte Silberhalogenidemulsion  
aus

2,63 g AgNO<sub>3</sub>  
2,63 g AgNO<sub>3</sub>  
0,38 g Weißkuppler L  
1,17 g Gelatine

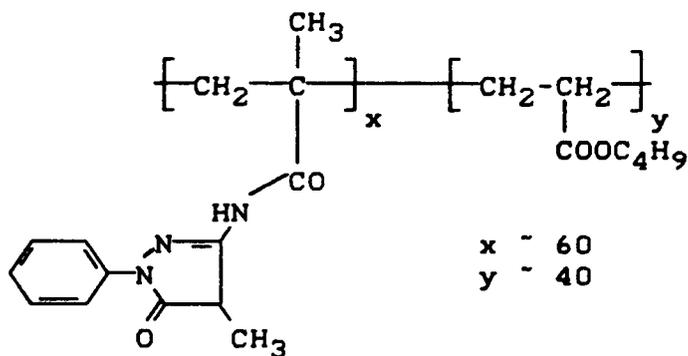
Schicht 3 Schutzschicht mit  
1,33 g Gelatine

Schicht 4 Härtungsschicht mit  
0,82 g Gelatine  
0,54 g Carbamoylpyrimiumsalz (CAS Reg.  
No. 65411-60-1).

**Blaugrünkuppler K**



**Weißkuppler L**



Testmaterial B

In gleicher Weise wurde auch ein Testmaterial B hergesellt, jedoch mit der Abänderung gegenüber  
Testmaterial A, daß Schicht 2 sich zusammensetzt aus  
0,346 g Weißkuppler und  
0,900 g Gelatine.

Die Testmaterialien A und B werden belichtet in einer Dunkelkammer bei Raumbeleuchtung mit einer  
100 Watt-Glühlampe im Abstand von 1,5 m und einer Belichtungsdauer von 15 min.

Die Entwicklung wird durchgeführt wie beschrieben in "The Journal of Photography", 1974, Seiten 597  
und 598, mit der Änderung, daß der Entwickler um 20% mit Wasser verdünnt wurde.

Modifizierte Entwickler, die den zu testenden Entwicklungsinhibitor enthalten, werden so hergestellt, daß  
eine 0,02 molare-Lösung des Inhibitors in einem Gemisch Methanol/Wasser (8:2), die falls zur Lösung  
erforderlich NaOH bis zu einem pH-Wert von 9 enthält, dem Entwickler zugegeben wird und durch Zugabe  
von Wasser ein ein 20 Vol-% verdünnter Entwickler resultiert.

Die Testmaterialien A und B werden jeweils in dem den Inhibitor enthaltenden (modifizierten) Entwickler  
und in dem den Inhibitor nicht enthaltenden Entwickler entwickelt und in den weiteren Schritten verarbeitet.

Die resultierenden Blaugründichten werden mit einem Densitometer ausgemessen.

## EP 0 495 364 A2

Die diffusibility  $D_f$  wird bestimmt nach folgender Gleichung:

$$D_f = \frac{(D_{A_0} - D_A / D_{A_0})}{(D_{B_0} - D_B / D_{B_0})}$$

10 worin bedeuten:

$D_{A_0}, D_{B_0}$  Farbdichte der Testmaterialien A bzw. nach Entwicklung in dem angegebenen Entwickler ohne Inhibitorzusatz

$D_A, D_B$  Farbdichte der Testmaterialien A bzw. B nach Entwicklung in dem angegebenen Entwickler, der den Inhibitor in einer solchen Konzentration enthält, daß folgende Gleichung gilt:

15

$$\frac{D_{B_0} - D_B}{D_B} = 0,5$$

20

Im folgenden ist für eine Vielzahl von Inhibitoren die diffusibility  $D_f$  angegeben.

25

30

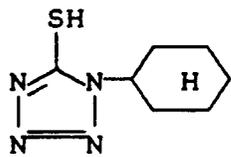
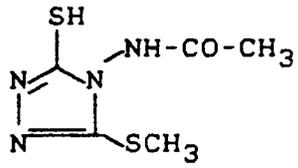
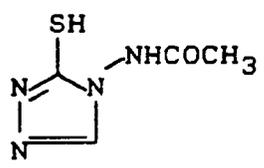
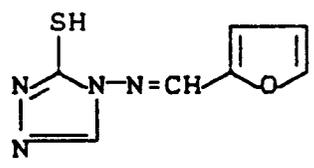
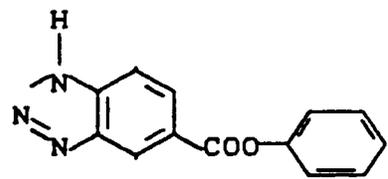
35

40

45

50

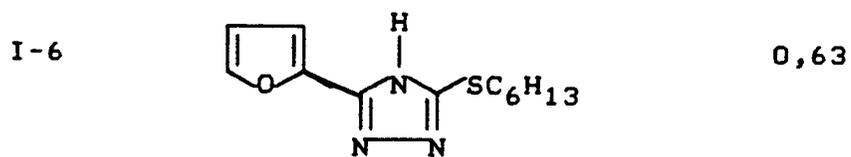
55

		$D_f$	
5	I-1	 <chem>C1CCN(C1)c2nc(S)cnn2</chem>	0,4
10	I-2	 <chem>CC(=O)Nc1nc(S)c(S)nn1</chem>	0,7
15	I-3	 <chem>CC(=O)Nc1nc(S)cnn1</chem>	0,85
20	I-4	 <chem>C1=CC=C(C=C1)Oc2c(C=Nn3c(S)cnn3)ccoc2</chem>	0,61
25	I-5	 <chem>Oc1nc2cc(C(=O)Oc3ccccc3)ccc2n1</chem>	0,70
30			
35			
40			
45			
50			
55			

---

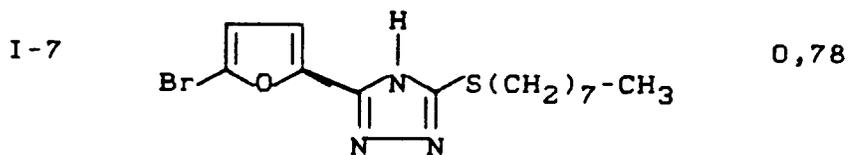
 $D_f$ 

5

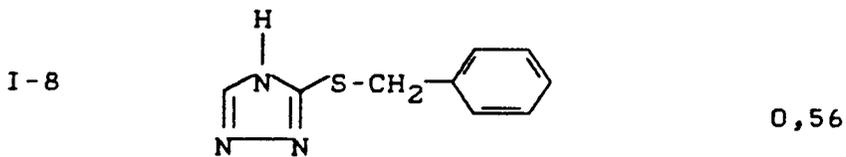


10

15

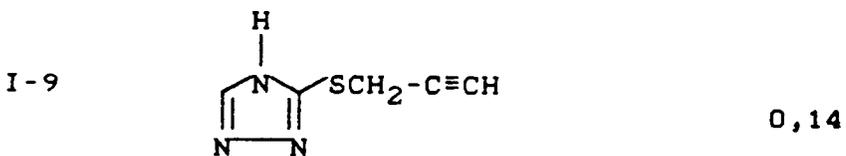


20

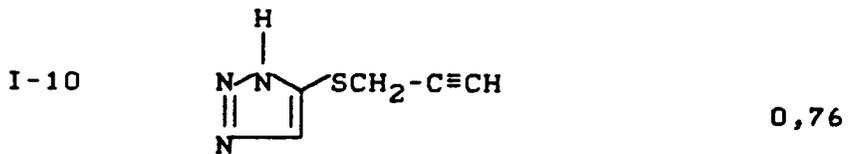


25

30



35

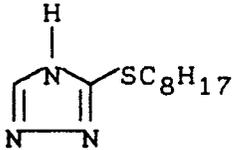
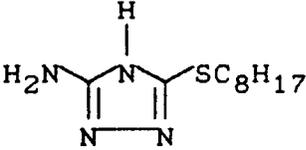
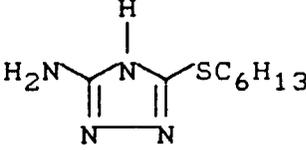
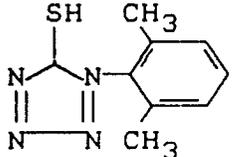
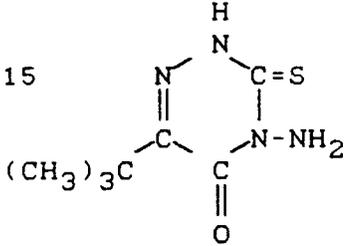
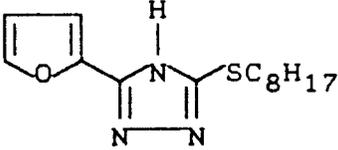


40

45

50

55

		$D_f$
5	I-11	
		0,47
10		
	I-12	
		0,59
15		
	I-13	
		0,76
20		
	I-14	
		0,78
25		
	I-15	
		0,57
35		
	I-16	
		0,78
45		
50		
55		

		$D_f$
5	I-17 <chem>CC(=O)Nc1c[nH]c2ncc12SC6H13</chem>	0,64
10	I-18 <chem>c1c[nH]c2ncc12SC6H13</chem>	0,60
15		
20	I-19 <chem>CC1=CN2C=CN=C12SC4H9</chem>	0,67
25	I-20 <chem>CC1=CN2C=CC(=C12)C(=O)OC6H13</chem>	0,47
30		

Die Inhibitoren kommen in den Schichten des farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials in Form von sogenannten DIR-Verbindungen zur Anwendung, aus denen sie bei der Entwicklung nach Maßgabe einer vorausgegangenen Belichtung bildmäßig freigesetzt werden und dann gegebenenfalls nach Diffusion in andere Schichten ihre inhibierende Wirkung entfalten. Bei den DIR-Verbindungen handelt es sich im wesentlichen um kuppelnde Verbindungen, d.h. Verbindungen, die mit den Oxidationsprodukten des verwendeten Farentwicklers eine Kupplungsreaktion einzugeben vermögen. Als Folge dieser Kupplungsreaktion wird dann der Inhibitorrest in Freiheit gesetzt. Die Bezeichnung DIR-Verbindung wurde gewählt um zu verdeutlichen, daß die Erfindung sich nicht auf die Anwendung von farbig kuppelnden DIR-Kupplern beschränkt, sondern auch solche Verbindungen einschließt, die bei Reaktion mit den Farentwickleroxidationsprodukten Inhibitor freisetzen ohne dabei gleichzeitig wesentlich zum Aufbau eines Farbbildes beizutragen. Gleichwohl ist aber die Verwendung von DIR-Kupplern bevorzugt.

Da es erwünscht ist, daß die freigesetzten Inhibitoren möglichst frühzeitig in das Entwicklungsgeschehen eingreifen, ist es von großem Vorteil, wenn die DIR-Verbindungen sehr reaktiv sind, d.h. eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Reaktion mit Entwickleroxidationsprodukten aufweisen.

Eine Methode zur Bestimmung der Kupplungsreaktivität ist beschrieben in DE-A-27 04 797. Erfindungsgemäß bevorzugte DIR-Verbindungen weisen eine Reaktivität  $k$  von größer als  $5000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  auf, Beispiele geeigneter DIR-Verbindungen sind nachfolgend aufgeführt.

50

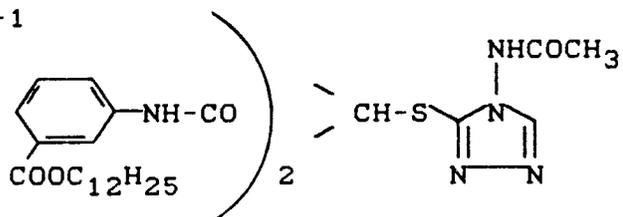
55

$k[1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ 

5

D-1

10



12 000

15

20

25

30

35

40

45

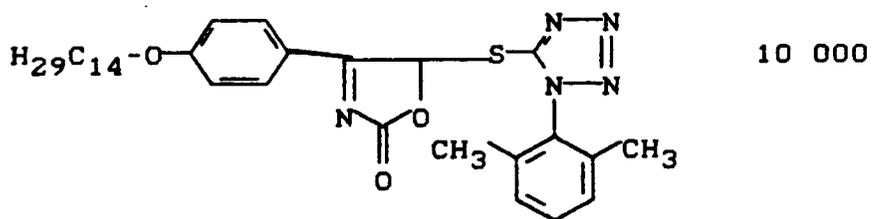
50

55

k [l · mol<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>]

5

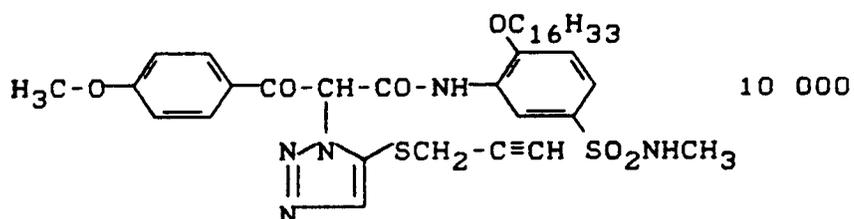
D-2



10

15

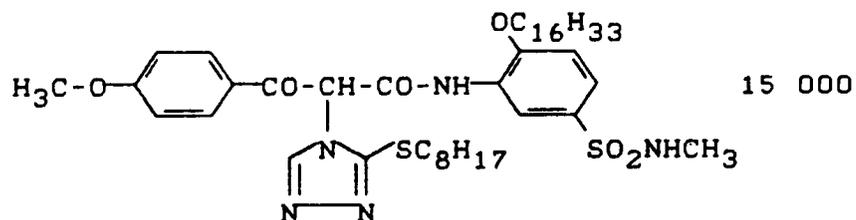
D-3



20

25

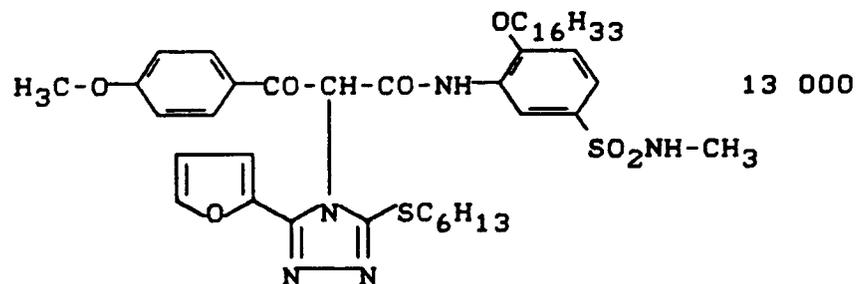
D-4



30

35

D-5



40

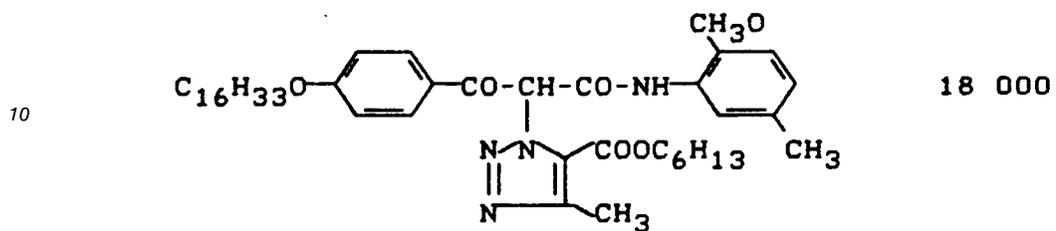
45

50

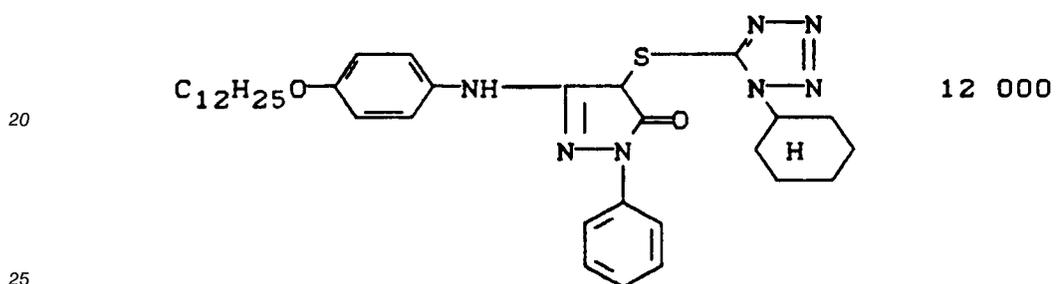
55

k[ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ]

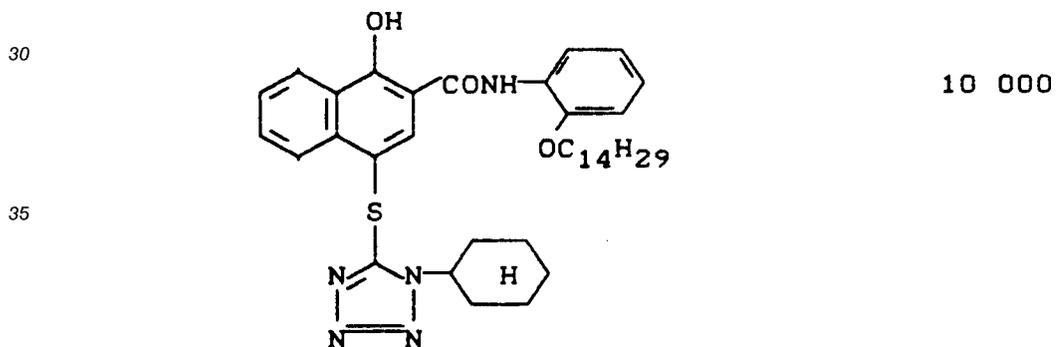
5 D-6



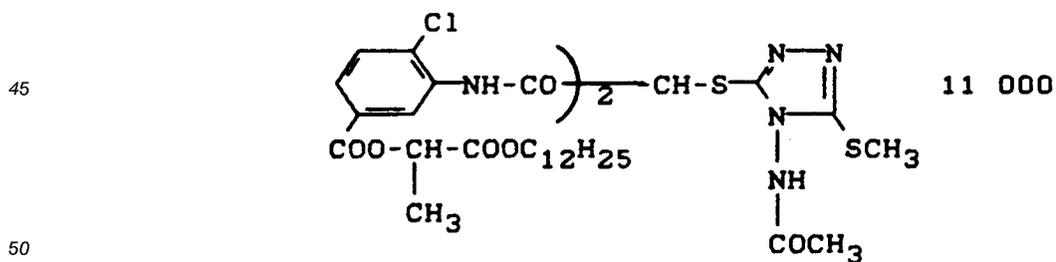
15 D-7



D-8



D-9

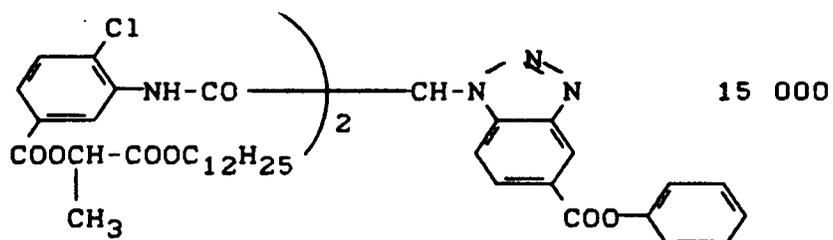


k [ l · mol<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup> ]

5

D-10

10

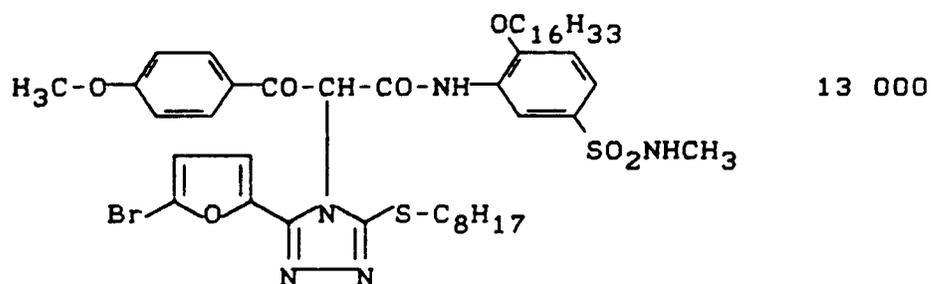


15 000

15

D-11

20

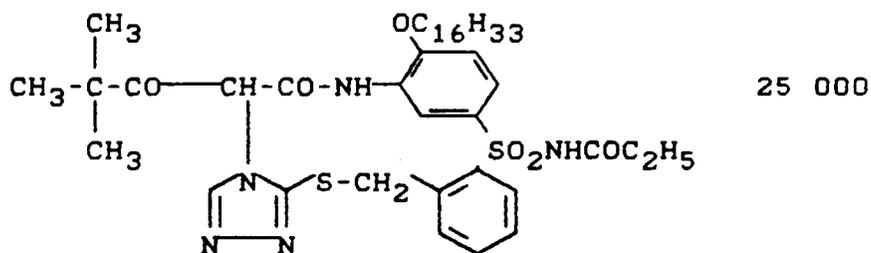


13 000

25

D-12

30



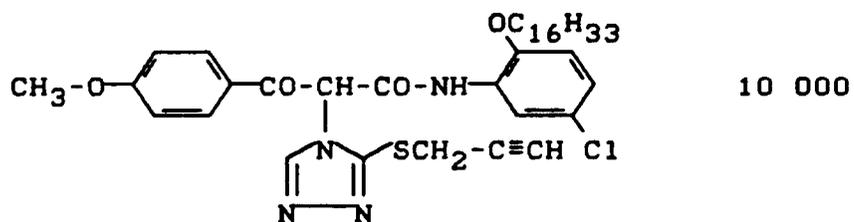
25 000

35

40

D-13

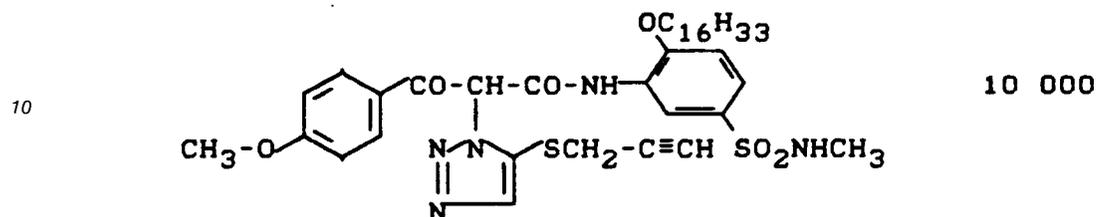
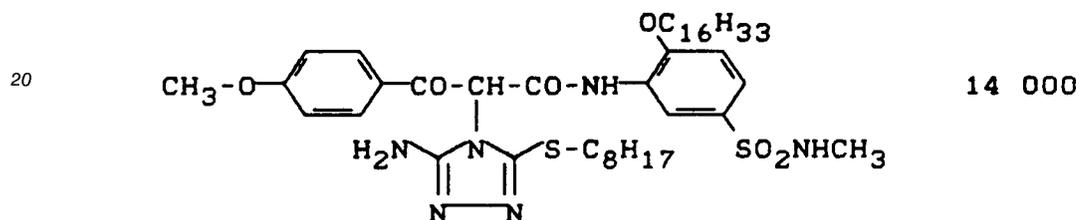
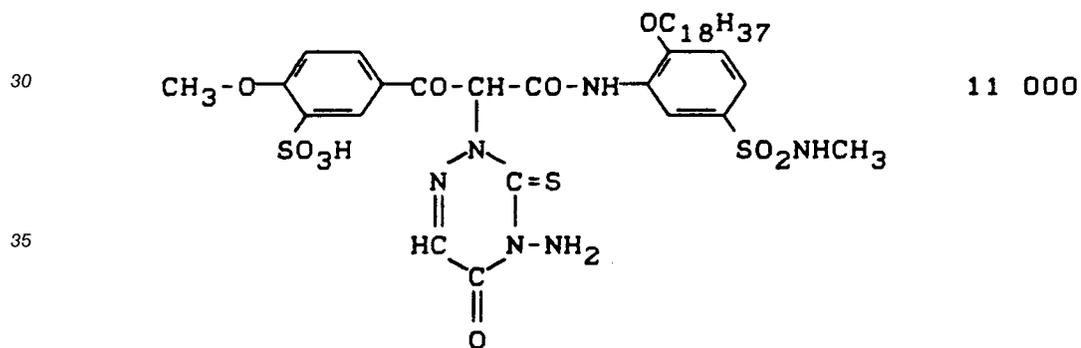
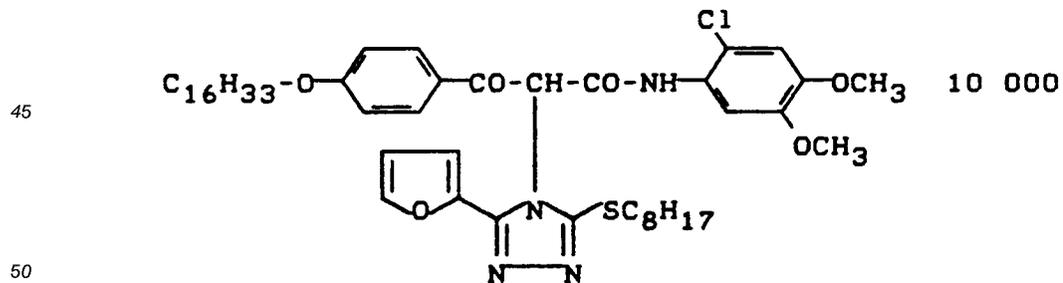
45



10 000

50

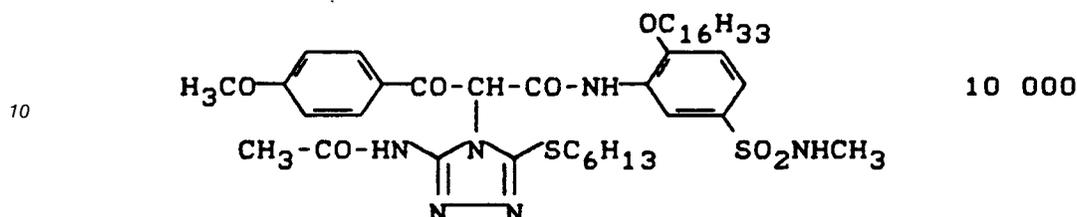
55

$k[1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ 5  
D-1415  
D-1525  
D-1640  
D-17

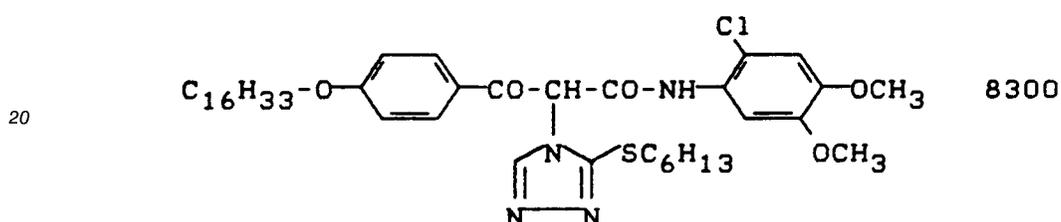
55

k [ l · mol<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup> ]

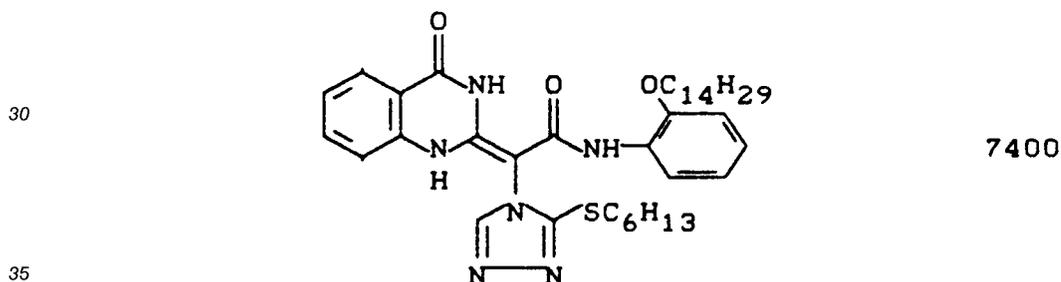
5 D-18



15 D-19



25 D-20



Die Teilschicht B eines erfindungsgemäßen Laminates ebenso wie eine, mehrere oder alle der Teilschichten A, A', A'', A''' .... können außerdem weitere DIR-Verbindungen enthalten, wobei die Diffusibilität  $D_i$  der daraus freigesetzten Inhibitoren je nach Anwendungszweck auch kleiner als 0,4 sein darf.

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

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

Bei Einsatz von DIR-Kupplern, insbesondere von solchen, die einen gut diffusionsfähigen Entwicklungsinhibitor abspalten, lassen sich durch geeignete Maßnahmen bei der optischen Sensibilisierung Verbesserungen der Farbwiedergabe, z.B. eine differenziertere Farbwiedergabe, erzielen, wie beispielsweise in EP-A-0 115 304, 0 167 173, GB-A-2 165 058, DE-A-37 00 419 und US-A-4 707 436 beschrieben.

Als vorteilhaft hat es sich darüber hinaus erwiesen, wenn in mindestens einer der Teilschichten A, A', A'', A''', .... als Farbkuppler ein Polymerkuppler oder Latexkuppler anstelle eines niedermolekularen

Farbkupplers vorhanden ist. Auch die Teilschicht B kann solche Polymerkuppler oder Latexkuppler enthalten. Bei Verwendung von Polymerkupplern oder Latexkupplern anstelle üblicher niedermolekularer Kuppler gelingt es, bei gleichem Silberauftrag eine deutlich verbesserte Bildschärfe zu erreichen.

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, EP-A-0 341 089, US-A-4 612 278, US-A-4 578 346, 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.

Unter geeigneten Reaktionsbedingungen, z.B. bei der Herstellung durch Emulsionspolymerisation werden die Polymerkuppler in Form von Latices (Latexkuppler) und können in dieser Form unmittelbar den Gießlösungen für die fotografischen Schichten zugemischt werden.

Auch sogenannte beladene Latices, bei denen Latices mit Farbkuppler beladen sind, eignen sich für die erfindungsgemäßen Schichtaufbauten. Solche beladene Latices sind beispielsweise beschrieben bei: DE-OS 2 541 274, DE-A-2 835 856, DE-A-2 820 092, DE-A-2 541 230, DE-A-2 815 635, US-A-4 199 363, US-A-4 388 403, EP-A-0 069 671, EP-A-0 014 021.

Bei Verwendung von Latexkupplern oder mit Kupplern beladene Latices können vergleichsweise dünne bindemittelarme Schichten (A, A', A'', A''' ....) hergestellt werden, was sich vorteilhaft hinsichtlich einer geringeren Dicke des gesamten Schichtaufbaus auswirkt. Darüber hinaus können auch eine, mehrere oder alle der Teilschichten A, A', A'', A''' .... eines Laminates völlig frei von Silberhalogenid sein. Das Verhältnis von Kuppler zu Silberhalogenid (in Äquivalenten) ist für die Teilschichten A, A', A'', A''' ..... im allgemeinen größer als 0,2 und damit größer als das betreffende Verhältnis für die Teilschicht B.

Alle diese Maßnahmen wirken vorteilhaft zusammen, so daß es mittels der Erfindung möglich wird, den Gesamtsilberhalogenidauftrag des Aufzeichnungsmaterials deutlich zu reduzieren, ohne Empfindlichkeit und Farbkörnigkeit zu beeinträchtigen. Bevorzugt weist das Aufzeichnungsmaterial einen Gesamtsilberhalogenidauftrag von weniger als 8,0 g AgNO<sub>3</sub>/m<sup>2</sup> auf.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß auch die sonst zwischen Laminaten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit üblicherweise vorhandenen Zwischenschichten oder Trennschichten verzichtet werden kann ohne die Farbtrennung zu beeinträchtigen.

Das als lichtempfindlicher Bestandteil in dem fotografischen Material befindliche Silberhalogenid kann als Halogenid Chlorid, Bromid oder Iodid bzw. Mischungen davon enthalten, Beispielsweise kann der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 15 mol-% aus Iodid, zu 0 bis 100 mol-% aus Chlorid und zu 0 bis 100 mol-% aus Bromid bestehen. Üblicherweise werden Silberbromid- oder Silberbromidiodidemulsionen, gegebenenfalls mit einem geringen Anteil an Silberchlorid verwendet. Es kann sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch plättchenförmige Kristalle (sogenannte T-grains) vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke (Aspektverhältnis) bevorzugt wenigstens 5:1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Die Schichten können aber auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke wesentlich größer als 5:1 ist, z.B. 12:1 bis 30:1. Vorzugsweise enthält wenigstens eine der Teilschichten A, A', A'', A''' .... und/oder die Teilschicht B eine Silberhalogenid-T-grain-Emulsion mit einem Aspektverhältnis von nicht kleiner als 7:1. T-grain-Emulsionen sind beispielsweise beschrieben in DE-A-32 41 635, DE-A-32 41 647 und US-A-4 952 491.

Die Silberhalogenidkörner wenigstens einer der obengenannten Teilschichten können vorzugsweise auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kornbereich (core/ shell), wobei die Halogenidzusammensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, wie z.B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unterschiedlich sind, Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2 µm und 2,0 µm, die Korngrößenverteilung kann sowohl homodispers als auch heterodispers sein, Homodisperse Korngrößenverteilung bedeutet, daß 95 % der Körner nicht mehr als ± 30% von der mittleren Korngröße abweichen. Die Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenzotriazolol oder Silberbehenat.

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

Als Bindemittel für die fotografischen Schichten wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere natürliche oder synthetische Bindemittel ersetzt werden.

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

Üblicherweise enthalten farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien mindestens je eine Silberhalogenidemulsionsschicht für die Aufzeichnung von Licht der drei Spektralbereiche Blau, Grün und Rot. Zu diesem Zweck sind die lichtempfindlichen Schichten in bekannter Weise durch geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe spektral sensibilisiert. Blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten müssen nicht notwendigerweise einen Spektralsensibilisator enthalten, da für die Aufzeichnung von blauem Licht in vielen Fällen die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids (z.B. Silberbromid) ausreicht.

Erfindungsgemäß ist mindestens eine der Silberhalogenidemulsionsschichten in Form eines aus Teilschichten A, A', A'', A''', .... B bestehenden Laminates ausgebildet. Vorzugsweise ist für jeden der Spektralbereiche Blau, Grün, Rot ein solches Laminat vorhanden.

Es sind aber auch andere Anordnungen denkbar. Zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit ist in der Regel eine nicht lichtempfindliche Zwischenschicht angeordnet, die Mittel zur Unterbindung der Fehldiffusion von Entwickleroxidationsprodukten enthalten kann. Falls mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit vorhanden sind, können diese einander unmittelbar benachbart sein oder so angeordnet sein, daß sich zwischen ihnen eine lichtempfindliche Schicht mit anderer Spektralempfindlichkeit befindet (DE-A-1 958 709, DE-A-2 530 645, DE-A-2 622 922).

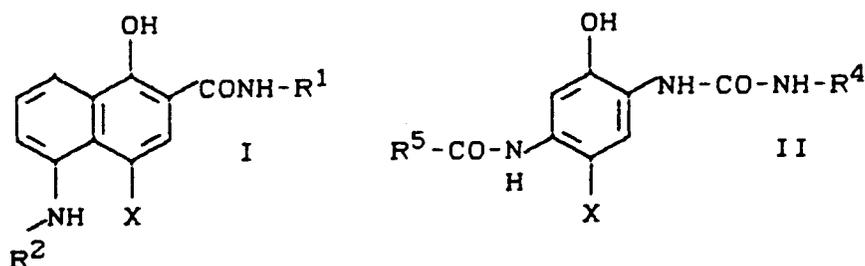
Jedes dieser Laminates enthält in räumlicher und spektraler Zuordnung zu dem darin enthaltenen lichtempfindlichen Silberhalogenid einen oder mehrere Farbkuppler zur Erzeugung des zur Spektralempfindlichkeit komplementär farbigen Teilfarbenbildes Gelb, Magenta oder Cyan.

Unter räumlicher Zuordnung ist dabei zu verstehen, daß der Farbkuppler sich in einer solchen räumlichen Beziehung zu dem Silberhalogenid des gleichen Laminates befindet, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bildgemäße Übereinstimmung zwischen dem bei der Entwicklung gebildeten Silberbild und dem aus dem Farbkuppler erzeugten Farbbild zuläßt. Dies wird in der Regel dadurch erreicht, daß der Farbkuppler in der Silberhalogenidemulsionsschicht selbst enthalten ist oder in einer hierzu benachbarten gegebenenfalls nichtlichtempfindlichen Bindemittelschicht.

Unter spektraler Zuordnung ist zu verstehen, daß die Spektralempfindlichkeit jeder der lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten und die Farbe des aus dem jeweils räumlich zugeordneten Farbkuppler erzeugten Teilfarbenbildes zu einander komplementär sind.

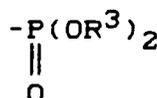
Jedes der unterschiedlich spektral sensibilisierten Laminates kann einen oder mehrere Farbkuppler enthalten. Wenn mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit vorhanden sind, kann jede von ihnen einen Farbkuppler enthalten, wobei diese Farbkuppler nicht notwendigerweise identisch zu sein brauchen. Sie sollen lediglich bei der Farbentwicklung wenigstens annähernd die gleiche Farbe ergeben.

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder  $\alpha$ -Naphtholtyp; bevorzugt verwendet werden Cyankuppler der allgemeinen Formeln I und II

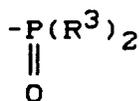


worin bedeuten:

- X H oder eine unter den Bedingungen der Farbentwicklung freisetzbare Gruppe, die dem Kuppler keine Farbe verleiht;
- R<sup>1</sup> Alkyl oder Aryl;
- R<sup>2</sup> H, Alkyl, Aralkyl, Acyl, wobei der Acylrest sich von aliphatischen oder aromatischen Carbon- oder Sulfonsäuren von N-substituierten Carbamin- oder Sulfinsäuren oder von Kohlensäurehalbestern ableitet, oder



oder



5

- R<sup>3</sup> Alkyl;  
 R<sup>4</sup> eine heterocyclische Gruppe oder Aryl;  
 R<sup>5</sup> einen Ballastrest;  
 R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> können vorzugsweise auch Teile einer Polymerkette sein.

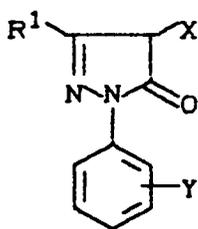
10

Cyankuppler der Formel I sind beispielsweise in EP-A-0 161 626 beschrieben. Cyankuppler der Formel II sind beispielsweise in EP-A-0 067 689 und DE-A-39 33 899 beschrieben.

Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder der Pyrazoloazole; bevorzugt verwendet werden Magentakuppler der allgemeinen Formeln III, IV und V

15

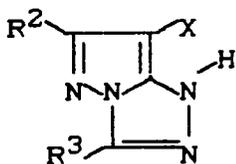
20



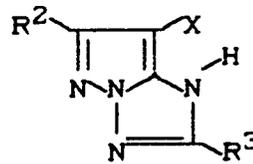
( III )

25

30



( IV )



( V )

35

worin bedeuten

- X H oder eine unter den Bedingungen der Farbentwicklung freisetzbare Gruppe;  
 Y einen oder mehrere Substituenten, z.B. Cl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Acylamino;  
 R<sup>1</sup> Acylamino, gegebenenfalls mit einer Ballastgruppe;  
 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> H, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkoxy, Aroxy, Alkylthio, Arylthio, Amino, Anilino, Acylamino, Cyano, Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl, Sulfamoyl, wobei diese Reste weiter substituiert sein können.  
 R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> können auch vorzugsweise Teile einer Polymerkette sein.

45

Magentakuppler dieser Art sind beispielsweise in US-A-3 725 067 und US-A-4 540 654 beschrieben.

Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des  $\alpha$ -Acylacetamids; geeignete Beispiele hierfür sind  $\alpha$ -Benzoylacetanilidkuppler und  $\alpha$ -Pivaloylacetanilidkuppler, vorzugsweise solche, die an Polymere gebunden sind.

50

Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind solche zu rechnen, die farblos sind, als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird (Maskenkuppler). Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbentwickleroxidationsprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei entweder direkt oder nachdem aus dem primär abgespaltenen Rest eine

55

oder mehrere weitere Gruppen abgespalten worden sind (z.B. DE-A-27 03 145, DE-A-28 55 697, DE-A-31 05 026, DE-A-33 19 428), eine bestimmte erwünschte fotografische Wirksamkeit entfaltet.

Über die genannten Bestandteile hinaus kann das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung weitere Zusätze enthalten, zum Beispiel Antioxidantien, farbstoffstabilisierende Mittel und Mittel zur Beeinflussung der mechanischen und elektrostatischen Eigenschaften. Um die nachteilige Einwirkung von UV-Licht auf die mit dem erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial hergestellten Farbbilder zu vermindern oder zu vermeiden, ist es vorteilhaft, in einer oder mehreren der in dem Aufzeichnungsmaterial enthaltenen Schichten, vorzugsweise in einer der oberen Schichten, UV-absorbierende Verbindungen zu verwenden. Geeignete UV-Absorber sind beispielsweise in US-A-3 253 921, DE-C-2 036 719 und EP-A-0 057 160 beschrieben.

Für die erfindungsgemäßen Materialien können die üblichen Schichtträger verwendet werden, siehe Research Disclosure Nr. 17 643, Abschnitt XVII.

Als Schutzkolloid bzw. Bindemittel für die Schichten des Aufzeichnungsmaterials sind die üblichen hydrophilen filmbildenden Mittel geeignet, z.B. Proteine, insbesondere Gelatine. Begußhilfsmittel und Weichmacher können verwendet werden. Verwiesen wird auf die in der Research Disclosure Nr. 17 643 in Abschnitt IX, XI und XII angegebenen Verbindungen.

Die Schichten des fotografischen Materials können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Härtern des Epoxidtyps, des heterocyclischen Ethenimins und des Acryloyltyps. Weiterhin ist es auch möglich, die Schichten gemäß dem Verfahren der DE-A-22 18 009 zu härten, um farbfotografische Materialien zu erzielen, die für eine Hochtemperaturverarbeitung geeignet sind. Ferner ist es möglich, die fotografischen Schichten mit Härtern der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten oder mit Härtern vom Vinylsulfon-Typ. Weitere geeignete Härtungsmittel sind aus den DE-A-24 39 551, DE-A-22 25 230, DE-A-23 17 672 und aus der oben angegebenen Research Disclosure 17 643, Abschnitt XI bekannt.

Weitere geeignete Zusätze werden in der Research Disclosure 17 643 und in "Product Licensing INDEX" von Dezember 1971, Seiten 107-110, angegeben.

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

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

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

#### 45 Beispiel 1

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Colornegativfarbentwicklung wurde hergestellt (Schichtaufbauten 1a bis 1c, indem auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m<sup>2</sup>. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO<sub>3</sub> angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen waren pro 100 g AgNO<sub>3</sub> mit 0,1 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden stabilisiert.

Netzmittel und andere Gießhilfsmittel waren wie üblich zugesetzt. Die zum Verguß erforderliche Viskosität wurde mit dem polymeren Verdickungsmittel VM-1 eingestellt.

55

#### Schichtaufbau 1a (Erfindung)

Schicht 1 (Antihaloschicht)

## EP 0 495 364 A2

		schwarzes kolloidales Silbersol mit
		0,2 g Ag
		1,2 g Gelatine
5	Schicht 2	(rotempfindliche Schicht A) rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (3 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,25 $\mu\text{m}$ )
		aus
		0,25 g $\text{AgNO}_3$ , mit
10		0,60 g Gelatine
		0,85 g Cyankuppler C-1
	Schicht 3	(rotempfindliche Schicht B) rotsensibilisierte Silberbromidiodid-(core/shell)-emulsion Kern: 11 mol % Iodid, mittlerer Kern-Durchmesser 0,5 $\mu\text{m}$ ; Schale: 1,5 mol % Iodid;
15		mittlerer Gesamt-Korndurchmesser 0,85 $\mu\text{m}$ )
		aus
		1,50 g $\text{AgNO}_3$ , mit
		1,00 g Gelatine
20		0,065 g Cyankuppler C-2
		0,035 g DIR-Kuppler DIR-1
		0,080 g Trikresylphosphat (TKP)
	Schicht 4	(rotempfindliche Schicht A') rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (3 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,25 $\mu\text{m}$ )
25		aus
		0,20 g $\text{AgNO}_3$ , mit
		0,65 g Gelatine
		0,70 g Cyankuppler C-1
30	Schicht 5	(grünempfindliche Schicht A) grünsensibilisierte Silberbromidiodid-emulsion (4,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,24 $\mu\text{m}$ )
		aus
35		0,30 g $\text{AgNO}_3$ , mit
		0,80 g Gelatine
		1,40 g Magentakuppler M-1
	Schicht 6	(grünempfindliche Schicht B) grünsensibilisierte Silberbromidiodid-(core/shell)-emulsion Kern: 8 mol % Iodid, mittlerer Kern-Durchmesser 0,45 $\mu\text{m}$ ; Schale: 2 mol % Iodid, mittlerer Gesamt-Korndurchmesser 0,82 $\mu\text{m}$ )
40		aus
		1,40 g $\text{AgNO}_3$ , mit
45		0,90 g Gelatine
		0,05 g Gelbmaske YM-1
		0,020 g DIR-Kuppler DIR-1
		0,08 g TKP
	Schicht 7	(grünempfindliche Schicht A') grünsensibilisierte Silberbromidiodid-emulsion (4,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,24 $\mu\text{m}$ )
50		aus
		0,20 g $\text{AgNO}_3$ , mit
		0,50 g Gelatine
		0,70 g Magentakuppler M-1
55		0,10 g Gelbmaske YM-1
		0,10 g TKP
	Schicht 8	(Gelbfilterschicht) gelbes kolloidales Silbersol mit

## EP 0 495 364 A2

5		0,04 g Ag, 0,80 g Gelatine 0,15 g 2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon 0,40 g TKP
	Schicht 9	0,60 g Polyvinylpyrrolidon (PVP) (blauempfindliche Schicht A) blausensibilisierte Silberbromidiodid-emulsion (4 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,27 $\mu\text{m}$ ) aus
10		0,20 g $\text{AgNO}_3$ , mit 0,45 g Gelatine
	Schicht 10	0,65 g Gelbkuppler Y-1 (blauempfindliche Schicht B) blausensibilisierte Silberbromidiodid-(core/shell)-emulsion Kern: 12 mol % Iodid mittlerer Kern-Durchmesser 0,8 $\mu\text{m}$ ;
15		Schale: 7 mol % Iodid, mittlerer Gesamt-Korndurchmesser 1,05 $\mu\text{m}$ aus
20		1,25 g $\text{AgNO}_3$ , mit 0,90 g Gelatine
	Schicht 11	0,35 g Gelbkuppler Y-1 0,011 g DIR-Kuppler DIR-1 0,015 g TKP (blauempfindliche Schicht A') blausensibilisierte Silberbromidiodid-emulsion (4 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,27 $\mu\text{m}$ )
25		aus 0,35 g $\text{AgNO}_3$ , mit 1,25 g Gelatine
30	Schicht 12	1,35 g Gelbkuppler Y-1 (Schutz- und Härtungsschicht) aus 0,30 g Gelatine 0,50 g Härtungsmittel H-1

### 35 Schichtaufbau 1 b (Vergleich)

Wie Schichtaufbau 1a, jedoch mit folgenden Abänderungen:

- Verlagerung der DIR-Kuppler aus den Schichten B in die Schichten A und A, d.h. Schichten B (Schichten 3, 6 und 6) ohne DIR-Kuppler, statt dessen
- 40 in Schichten 2 und 4 je 17,5 mg DIR-1  
in Schichten 5 und 7 je 10 mg DIR-1  
in Schichten 9 und 11 je 5,5 mg DIR-1
- sowie Gradationsanpassung durch Änderung der Silberhalogenid-Aufträge gemäß Tabelle 1 A.

### 45 Schichtaufbau 1c (Vergleich)

Wie Schichtaufbau 1a, jedoch alle Schichten ohne DIR-Kuppler und Gradationsanpassung durch Änderung der Silberhalogenid-Aufträge gemäß Tabelle 1 A.

50

55

Tabelle 1A

Silberhalogenid-Aufträge (in g AgNO <sub>3</sub> /m <sup>2</sup> ) der Schichtaufbauten (1a - 1c)			
Schicht	Aufbau 1a	Aufbau 1b	Aufbau 1c
2	0,25	0,28	0,25
3	1,50	1,30	1,33
4	0,20	0,25	0,25
5	0,30	0,32	0,30
6	1,40	1,12	1,14
7	0,20	0,23	0,20
9	0,20	0,25	0,20
10	1,25	1,08	1,12
11	0,35	0,38	0,35
Gesamt	5,65	5,21	5,14

Je eine Probe der Schichtaufbauten 1a bis 1c wurde hinter einem grauen Stufenkeil mit weißem Licht belichtet (Belichtungszeit: 0,01 s) und nach einem Color-Negativ-Verarbeitungsverfahren, wie in "The British Journal of Photography (1974), Seiten 597 und 598 beschrieben, verarbeitet.

Bei Weißbelichtung waren die Gradationen und Maximalfarbdichten (gemessen über Schleier) bei den drei Schichtaufbauten 1d bis 1c innerhalb der Versuchsfehler ( $\pm 2,5\%$ ) gleich, Lichtempfindlichkeiten siehe Tabelle 1B.

Als Maß für die Farbkörnigkeit wurden die RMS-Werte (= mittlere Schwankungsquadrate) mit einer Meßblende von 48  $\mu\text{m}$  Durchmesser bei verschiedenen Farbdichten er mittelt. Beschrieben ist die Meßmethode in: T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4. Aufl., MacMillan Publ. Co., New York (1977) S. 619. Zahlenwerte der gemessenen Farbkörnigkeiten zeigt ebenfalls die Tabelle 1B.

Zur Bestimmung des Interimage-Effekts wurde je eine Probe der Schichtaufbauten 1a bis 1c hinter einem grauen Stufenkeil mit rotem, je eine Probe mit grünem und je eine Probe mit blauem Licht belichtet. Der Interimage-Effekt ergibt sich dann als prozentuale Aufsteilung der Farbgradation bei Farbauszugsbelichtung mit Licht des entsprechenden Spektralbereichs in Relation zu derjenigen Farbgradation, die sich bei Belichtung mit weißem Licht einstellt (beschrieben z.B. bei T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4. Auflage, McMillan Co. N.Y. (1977) S. 574 und 614).

Die Interimage-Effekte der drei Schichtaufbauten 1a bis 1c sind ebenfalls aus Tabelle 1B ersichtlich.

Man erkennt aus Tabelle 1B, daß Farbkörnigkeiten und Interimage-Effekte gegenüber dem DIR-Kupplerfreien Vergleichsaufbau 1c durch Einsatz des DIR-Kupplers in die Teilschichten A und A fast nicht verbessert werden (siehe Vergleichsaufbau 1b), wohl aber durch Einsatz des DIR-Kuppler in die Schichten B des erfindungsgemäßen Schichtaufbaus 1a.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Tabelle 1B

	Schichtaufbau 1a			Schichtaufbau 1b			Schichtaufbau 1c		
	Blau	Grün	Rot	Blau	Grün	Rot	Blau	Grün	Rot
Lichtempfindlichkeit [DIN]	22,5	22,3	21,8	22,6	22,5	22,0	22,9	22,5	22,1
RMS-Körnigkeit bei Dichte: (über Schleier)									
0,5	13,0	11,5	9,0	21,5	18,5	17,0	22,0	19,0	17,0
1,0	12,0	10,0	7,5	22,0	19,0	18,5	22,5	19,5	18,5
1,5	11,5	8,5	7,0	19,5	16,5	17,0	20,5	18,0	18,5
Interimage-Effekt bei Dichte = 1,0 (über Schleier)	25 %	45 %	42 %	10 %	15 %	15 %	10 %	15 %	15 %

55 Beispiel 2

Schichtaufbau 2a (Erfindung)

EP 0 495 364 A2

- Schicht 1 (Antihaloschicht)  
wie bei Schichtaufbau 1a bis 1c (von Beispiel 1)
- Schicht 2 (rotempfindliche Schicht A) rotsensibilisierte Silberchloridbromidiodidemulsion  
(2,5 mol-% Chlorid und 4,5 mol-% Iodid;  
mittlerer Korndurchmesser 0,18 µm)  
aus  
0,15 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
0,30 g Gelatine  
0,45 g Cyankuppler C-3
- Schicht 3 (rotempfindliche Schicht A'') rotsensibilisierte T-grain-Emulsion mit folgenden Kenngrößen:

mittlere Korngröße 1)	0,66 µm
Aspektverhältnis	15
mittlerer Durchmesser 2)	0,90 µm
Dicke	0,06 µm
% I <sup>⊖</sup> Kern 3)	7 AgBr <sub>0.99</sub> I <sub>0.01</sub>
Kornhabitus Korngrößenverteilung % Anteil Plättchen 4)	T-Grain heterodispers 85

- 1) Durchmesser der volumengleichen Kugel
- 2) Durchmesser des der Projektionsfläche flächengleichen Kreises
- 3) Zusammensetzung in Molenbruch
- 4) % Anteil der Plättchen an der Gesamtprojektionsfläche

aus 0,3 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
0,28 g Gelatine  
0,18 g Cyankuppler C-4  
0,15 g Dibutylphthalat (DBP)  
0,08 g TKP

Schicht 4 (rotempfindliche Schicht B)

5	mittlere Korngröße <sup>1)</sup> Aspektverhältnis	1,05 µm 25
10	mittlerer Durchmesser <sup>2)</sup> Dicke	2,7 µm 0,11 µm
15	% I <sup>⊖</sup> Kern <sup>3)</sup>	7 AgBr <sub>0,99</sub> I <sub>0,01</sub>
20	1. Zone 2. Zone	AgBr <sub>0,8</sub> I <sub>0,2</sub> AgBr
25	Kornhabitus Korngrößenverteilung % Anteil Plättchen <sup>4)</sup>	T-Grain heterodispers 70

- 1) Durchmesser d. volumengleichen Kugel  
 2) Durchmesser des der Projektionsfläche flächengleichen Kreises  
 3) Zusammensetzung in Molenbruch  
 4) % Anteil d. Plättchen an der Gesamtprojektionsfläche

aus 1,30 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
 0,80 g Gelatine  
 0,07 g Cyankuppler C-5  
 0,06 g DIR-Kuppler DIR-2  
 0,01 g DIR-Kuppler DIR-3  
 0,06 g (DBP)  
 0,03 g TKP

Schicht 5 (rotempfindliche Schicht A') rotsensibilisierte Silberchloridbromidiodidemulsion  
 (2,5 mol-% Chlorid und 4,5 mol-% Iodid;  
 mittlerer Korndurchmesser 0,18 µm)

aus  
 0,20 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
 0,25 g Gelatine  
 0,60 g Cyankuppler C-3  
 0,15 g Rotmaske RM-2

Schicht 6 (grünempfindliche Schicht A) grünsensibilisierte Silberchloridbromidiodidemulsion  
 (2,0 mol-% Chlorid und 3,5 mol-% Iodid;

mittlerer Korndurchmesser 0,17 µm)

aus

0,20 g AgNO<sub>3</sub>, mit

0,65 g Gelatine

0,60 g Magentakuppler M-2

Schicht 7 (grünempfindliche Schicht A"),

T-grain-Emulsion wie in Schicht 3, jedoch grünsensibilisiert

aus

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

0,25 g Gelatine

0,60 g Magentakuppler M-2

Schicht 8 (grünempfindliche Schicht B) grünsensibilisierte T-grain-Emulsion mit folgenden Kenngrößen:

mittlere Korngröße <sup>1)</sup> Aspektverhältnis	0,98 µm 10,5
mittlerer Durchmesser <sup>2)</sup> Dicke	1,87 µm 0,18 µm
% I <sup>⊖</sup> Kern <sup>3)</sup>	4 AgBr
1. Zone	AgBr <sub>0.88</sub> I <sub>0.12</sub>
2. Zone	AgBr <sub>0.996</sub> I <sub>0.004</sub>
3. Zone	-
Kornhabitus Korngrößenverteilung % Anteil Plättchen <sup>4)</sup>	T-Grain heterodispers 70

1) Durchmesser d. volumengleichen Kugel

2) Durchmesser des der Projektionsfläche flächengleichen Kreises

3) Zusammensetzung in Molenbruch

4) % Anteil d. Plättchen an der Gesamtprojektionsfläche

## EP 0 495 364 A2

aus 1,20 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
0,75 g Gelatine  
0,06 g Gelbmaske YM-2  
0,012 g DIR-Kuppler DIR-4  
0,18 g TKP

5

10

Schicht 9 (grünempfindliche Schicht A') grünsensibilisierte Silberchloridbromidiodidemulsion wie in Schicht 6

aus

0,15 g AgNO<sub>3</sub>, mit

15

0,48 g Gelatine

0,45 g Magentakuppler M-2

0,10 g Gelbmaske YM-2

0,10 g TKP

Schicht 10 (Gelbfilterschicht)

20

gelbes kolloidales Silbersol mit

0,04 g Ag,

0,80 g Gelatine

0,15 g 2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon

0,40 g TKP

25

Schicht 11 (blauempfindliche Schicht A) blausensibilisierte Silberchloridbromidiodidemulsion (1,5 mol-% Chlorid und 3,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,30 µm)

aus

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

30

0,50 g Gelatine

0,75 g Gelbkuppler Y-2

Schicht 12 (blauempfindliche Schicht B) blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (9,0 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 1,25 µm)

35

aus

1,20 g AgNO<sub>3</sub>, mit

1,00 g Gelatine

0,40 g Gelbkuppler Y-3

0,009 g DIR-Kuppler DIR-4

40

0,01 g TKP

Schicht 13 (blauempfindliche Schicht A') blausensibilisierte Silberchloridbromidiodidemulsion wie in Schicht 11

aus

0,30 g AgNO<sub>3</sub>, mit

45

0,40 g Gelatine

0,90 g Gelbkuppler Y-2

Schicht 14 (Schutz- und Härtungsschicht)

0,30 g Gelatine

0,45 g Härtungsmittel H-2

50

### Schichtaufbau 2b (Vergleich)

Wie Schichtaufbau 2a, jedoch mit folgenden Abänderungen:

- Verlagerung der DIR-Kuppler aus den Schichten B in die Schichten A und A', d.h. Schichten B (Schichten 4, 8 und 12) ohne DIR-Kuppler, statt dessen
  - in Schicht 2 : 2 mg DIR-3 und 4 mg DIR-2
  - in Schicht 3 : 4 mg DIR-3 und 6 mg DIR-2

55

## EP 0 495 364 A2

in Schicht 6 : 6 mg DIR-4  
in Schicht 7 : 6 mg DIR-4  
in Schicht 11: 4 mg DIR-4  
in Schicht 13: 5 mg DIR-4

- 5 - sowie Gradationsanpassung durch Änderung der Silberhalogenid-Aufträge gemäß Tabelle 2A.

### Schichtaufbau 2c (Vergleich)

10 Wie Schichtaufbau 2a, jedoch alle Schichten ohne DIR-Kuppler und Gradationsanpassung durch Änderung der Silberhalogenid-Aufträge gemäß Tabelle 2A.

Verarbeitung und Auswertung der Schichtaufbauten 2a bis 2c wie bei Beispiel 1.

15 Ergebnisse siehe Tabelle 2B, Man erkennt, daß auch bei Beispiel 2 nur ein Einsatz des DIR-Kupplers in die Schichten B die Farbkörnigkeit und den Interimage-Effekt deutlich verbessert (bei Schichtaufbau 2a) und nicht etwa ein Einsatz des DIR-Kupplers (bei Schichtaufbau 2b) in die hier jeweils zueinander benachbart liegenden Schichten A und A".

Tabelle 2A

20

Silberhalogenid-Aufträge (in g AgNO <sub>3</sub> /m <sup>2</sup> ) der Schichtaufbauten (2a bis 2c)				
Schicht	Aufbau 2a	Aufbau 2b	Aufbau 2c	
2	0,15	0,18	0,16	
3	0,30	0,35	0,32	
25	4	1,30	1,15	1,17
5	0,20	0,22	0,20	
6	0,20	0,22	0,22	
7	0,25	0,30	0,26	
8	1,20	1,04	1,04	
30	9	0,15	0,18	0,16
11	0,25	0,29	0,27	
12	1,20	1,03	1,04	
13	0,30	0,37	0,32	
Gesamt	5,50	5,33	5,16	

35

40

45

50

55

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

**Tabelle 2B**

	Schichtaufbau 2a			Schichtaufbau 2b			Schichtaufbau 2c		
	Blau	Grün	Rot	Blau	Grün	Rot	Blau	Grün	Rot
Lichtempfindlichkeit [DIN]	26,7	26,6	26,4	26,9	26,7	26,5	27,0	26,7	26,6
RMS-Körnigkeit bei Dichte: (über Schleier)									
0,5	17,5	12,0	10,0	26,0	22,5	23,5	26,5	22,5	23,0
1,0	14,5	11,0	8,5	24,0	21,0	22,0	24,0	22,0	22,5
1,5	14,0	9,0	8,0	23,5	20,0	21,0	24,0	21,0	22,0
Interimage-Effekt bei Dichte = 1,0 (über Schleier)	20 %	42 %	39 %	8 %	18 %	15 %	8 %	15 %	12 %

55 Beispiel 3

Schichtaufbau 3a (Erfindung)

EP 0 495 364 A2

- Schicht 1 (Antihaloschicht wie Schicht 1 von Schichtaufbau 1a) Schicht 1  
 Schicht 2 (blauempfindliche Schicht A) wie Schichtaufbau 1a, Schicht 9 jedoch 0,35 g AgNO<sub>3</sub>/m<sup>2</sup>  
 Schicht 3 (blauempfindliche Schicht B) wie Schichtaufbau 1a, Schicht 10 jedoch 1,50 g AgNO<sub>3</sub>/m<sup>2</sup>  
 Schicht 4 (blauempfindliche Schicht A') wie Schichtaufbau 1a, Schicht 11 jedoch 0,15 g AgNO<sub>3</sub>/m<sup>2</sup>  
 5 Schicht 5 (rotempfindliche Schicht A) rotsensibilisierte Silberchloridbromidemulsion  
 (3,2 mol-% Bromid;  
 mittlerer Korndurchmesser 0,28 μm)  
 aus  
 0,30 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
 10 0,75 g Gelatine  
 0,90 g Cyankuppler C-1  
 Schicht 6 (rotempfindliche Schicht B) rotsensibilisierte Silberchloridbromid T-grain-emulsion  
 (4,0 mol-% Bromid) mit folgenden Kenngrößen:

mittlerer Korndurchmesser	1,65 μm)
Dicke	0,18 μm
Aspektverhältnis	9:1
mittlere Kugeläquivalente	0,77 μm

- aus  
 1,20 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
 1,20 g Gelatine  
 25 0,15 g Cyankuppler C-1  
 0,04 g DIR-Kuppler DIR-1  
 0,03 g TKP  
 Schicht 7 (rotempfindliche Schicht A') rotsensibilisierte Silberchloridbromid emulsion wie in Schicht  
 5  
 30 aus  
 0,15 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
 0,75 g Gelatine  
 0,95 g Cyankuppler C-3  
 0,15 g Rotmaske RM-1  
 35 Schicht 8 (grünempfindliche Schicht A) grünsensibilisierte Silberchloridbromidemulsion  
 (2,6 mol-% Bromid;  
 mittlerer Korndurchmesser 0,24 μm)  
 aus  
 0,28 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
 40 0,65 g Gelatine  
 1,20 g Magentakuppler M-1  
 0,15 g Gelbmaske YM-1  
 0,20 g TKP  
 Schicht 9 (grünempfindliche Schicht B) grünsensibilisierte Silberchloridiodid-T-grain-emulsion  
 45 (2,0 mol-% Iodid;

mittlerer Korndurchmesser	1,33 μm)
Dicke	0,19
Aspektverhältnis	7:1
mittlere kugeläquivalente Korngröße	0,78 μm

- aus  
 55 1,10 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
 0,80 g Gelatine  
 0,10 g Magentakuppler M-3  
 0,05 g DIR-Kuppler DIR-4

- Schicht 10 0,02 g TKP  
(grünempfindliche Schicht A') grünsensibilisierte Silberchloridbromidemulsion wie in Schicht 8 (2,6 mol-% Bromid; mittlerer Korndurchmesser 0,24 µm)
- 5 aus  
0,10 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
0,70 g Gelatine  
1,40 g Magentakuppler M-2
- Schicht 11 (Schutz- und Härtungsschicht) wie Schichtaufbau 2a, Schicht 14

10 Schichtaufbau 3b (Vergleich)

Wie Schichtaufbau 3a, jedoch mit folgenden Abänderungen:

- 15 - Verlagerung der DIR-Kuppler aus den Schichten B in die Schichten A und A', d.h. Schichten B (Schichten 3, 6 und 9) ohne DIR-Kuppler, statt dessen  
in Schichten 2 und 4: je 6 mg DIR-1  
in Schichten 5 und 7: je 20 mg DIR-1  
in Schichten 8 und 10: je 25 mg DIR-4
- 20 - sowie Gradationsanpassung der Silberhalogenid-Aufträge gemäß Tabelle 3A.

Tabelle 3A

25 Silberhalogenid-Aufträge (in g AgNO<sub>3</sub>/m<sup>2</sup>) der Schichtaufbauten (3a bis 3c)

Schicht	Aufbau 3a	Aufbau 3b	Aufbau 3c
2	0,35	0,38	0,36
3	1,50	1,40	1,43
4	0,15	0,20	0,15
5	0,30	0,35	0,30
6	1,20	1,15	1,18
7	0,15	0,20	0,16
8	0,28	0,30	0,28
9	1,10	1,00	1,04
10	0,10	0,12	0,10
Gesamt	5,13	5,10	5,00

40 Schichtaufbau 3c (Vergleich)

Wie Schichtaufbau 3a, jedoch alle Schichten ohne DIR-Kuppler und Gradationsanpassung durch Änderung der Silberhalogenid-Aufträge gemäß Tabelle 3A.

45 Verarbeitung und Auswertung der Schichtaufbauten 3a bis 3c wie bei Beispiel 1.

Ergebnisse siehe Tabelle 3B.

Man erkennt, daß auch bei Beispiel 3 nur ein Einsatz des DIR-Kupplers in die Schichten B die Farbkörnigkeit und den Interimage deutlich verbessert (bei Schichtaufbau 3a), wogegen bei Einsatz des DIR-Kupplers in die Schichten A und A' (bei Schichtaufbau 3b) diese für die Bildqualität wichtigen Größen gegenüber dem DIR-Kupplerfreien Schichtaufbau 3c kaum verbessert werden.

50 Schichtaufbau 3a zeichnet sich außerdem durch besonders gute Bildschärfe aus.

**Tabelle 3B**

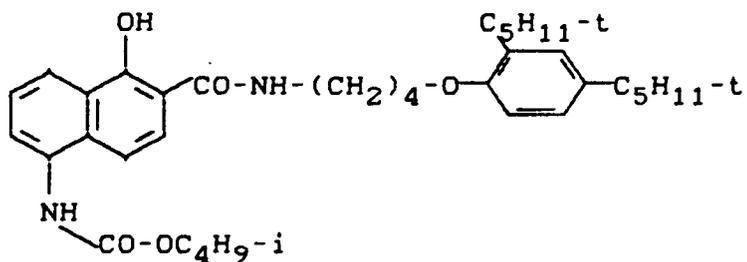
	Schichtaufbau 3a			Schichtaufbau 3b			Schichtaufbau 3c		
	Blau	Grün	Rot	Blau	Grün	Rot	Blau	Grün	Rot
Lichtempfindlichkeit [DIN]	18,6	18,4	18,2	18,9	18,5	18,4	19,0	18,6	18,5
RMS-Körnigkeit bei Dichte: (über Schleier)									
0,5	16,0	10,0	10,0	24,5	22,5	22,5	24,5	23,0	22,5
1,0	14,0	8,5	9,0	24,0	20,5	21,0	23,5	21,0	21,5
1,5	13,5	8,0	8,0	23,5	19,0	19,0	23,0	19,5	20,0
Interimage-Effekt bei Dichte = 1,0 (über Schleier)	25 %	33 %	35 %	10 %	12 %	15 %	8 %	12 %	14 %

Formeln der in den Schichtaufbau-Beispielen 1 bis 3 verwendeten Substanzen:



Cyankuppler C-4

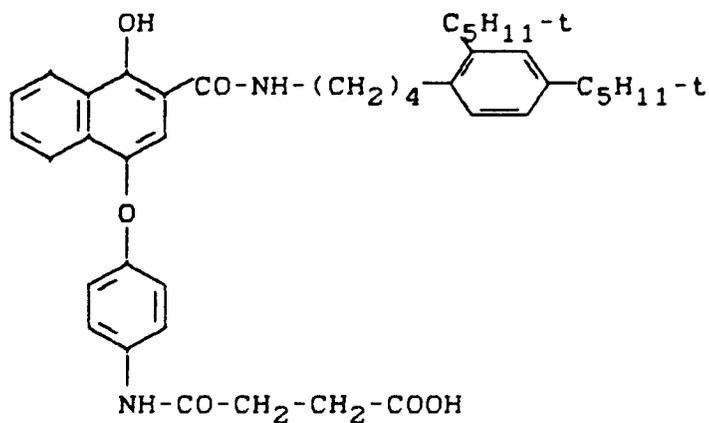
5



10

Cyankuppler C-5

15



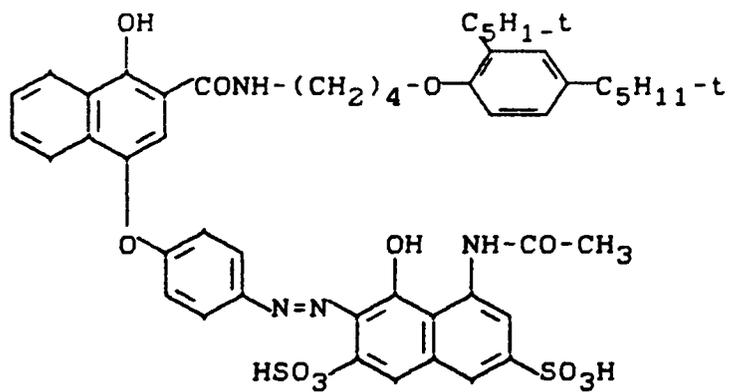
20

25

30

Rotmaske RM-1

35



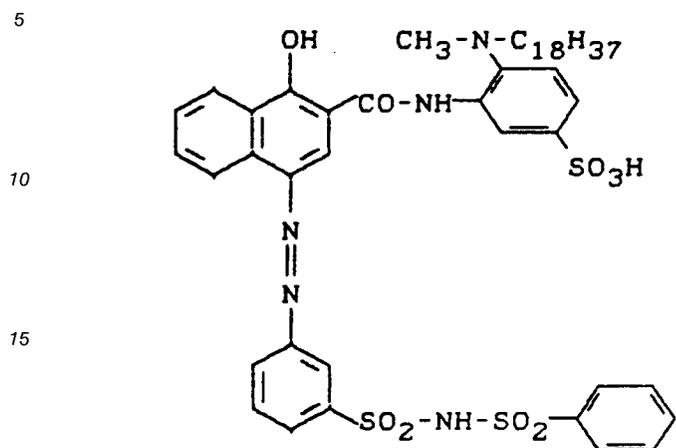
40

45

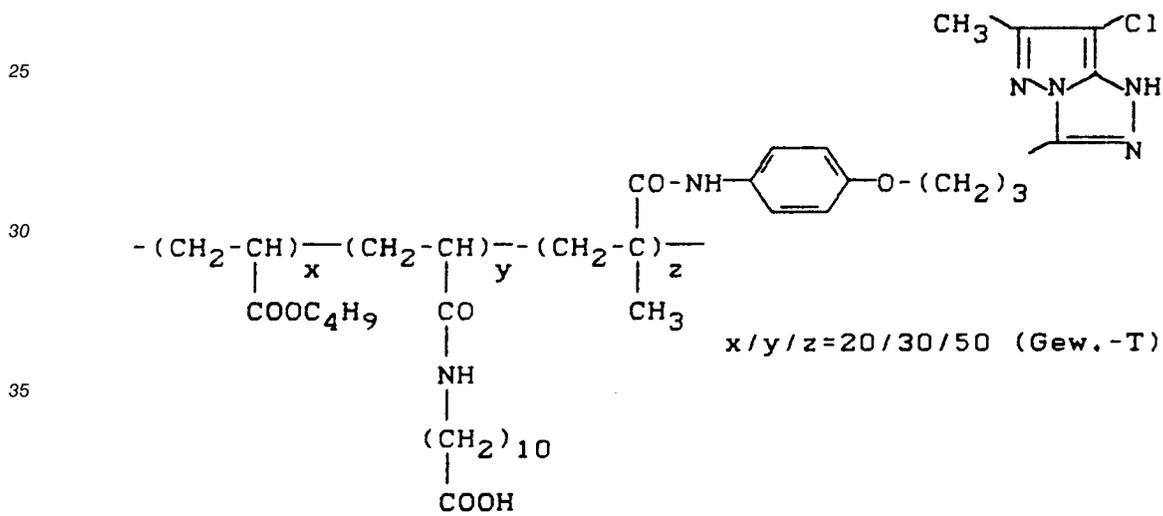
50

55

Rotmaske RM-2



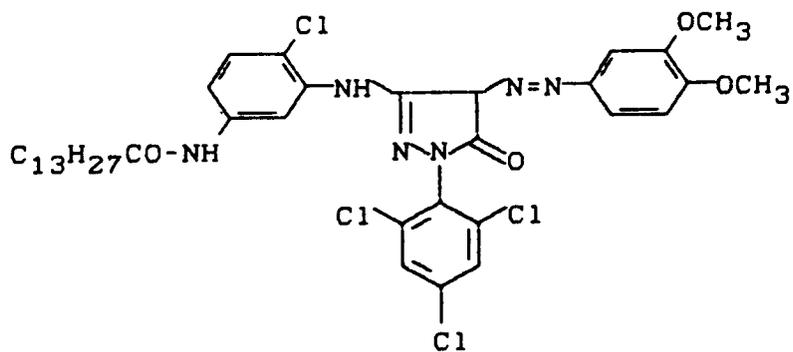
Magentakuppler M-1





Gelbmaske YM-2

5  
10  
15

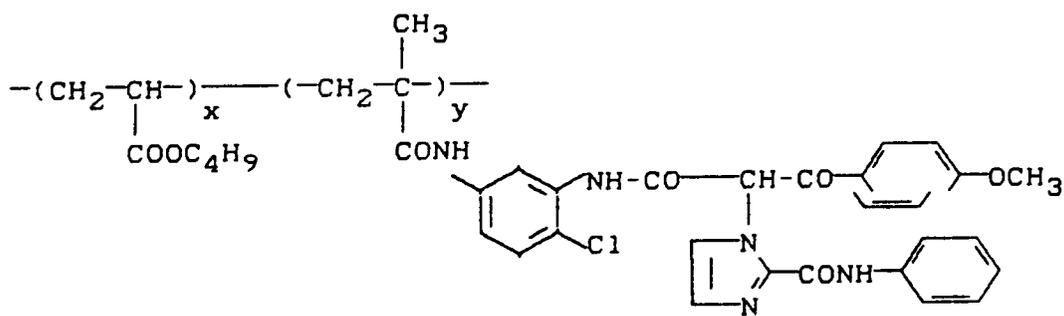


Gelbkuppler:

20

Gelbkuppler Y-1

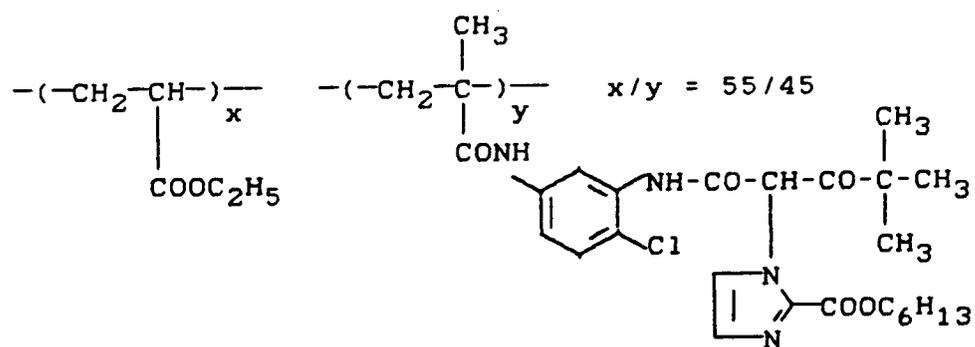
25  
30



35

Gelbkuppler Y-2

40  
45

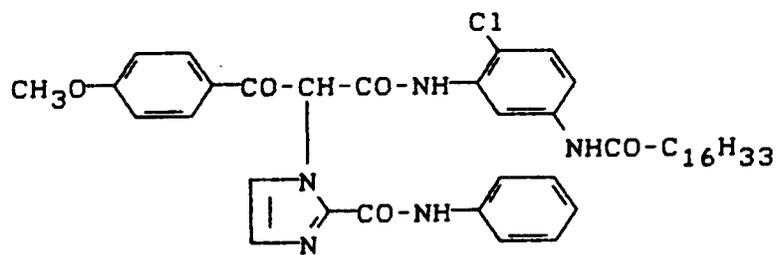


50

55

Gelbkuppler Y-3

5



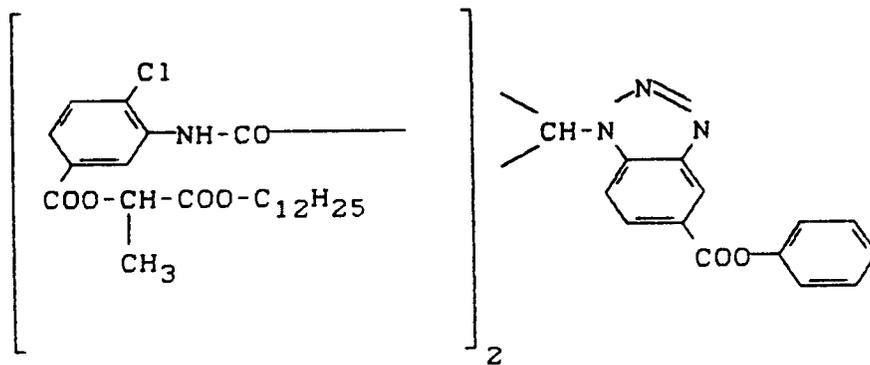
10

15

DIR-Kuppler:

DIR-1 ( $D_f=0,70$ )

20



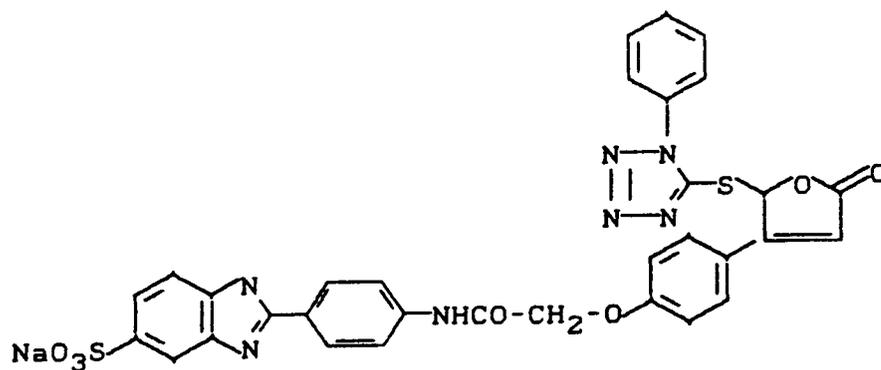
25

30

35

DIR-2 ( $D_f=0,08$ )

40



45

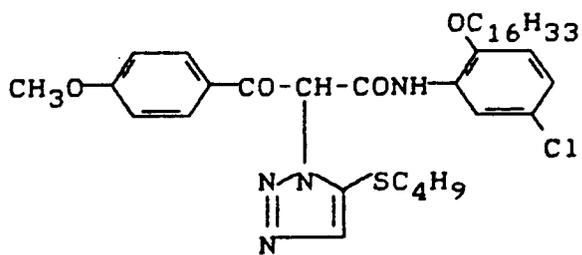
50

55

DIR-3 (D=0,67)

5

10

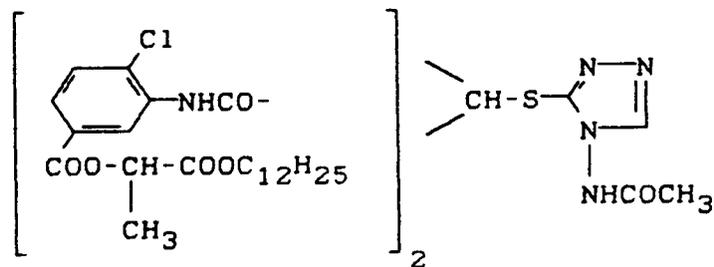


15

DIR-4 (D=0,85)

20

25

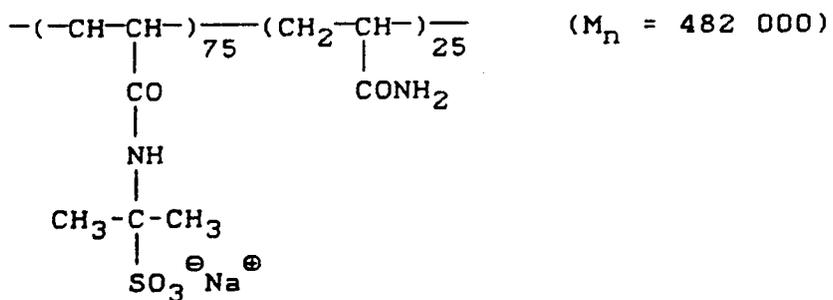


30

Polymeres Verdickungsmittel VM-1

35

40



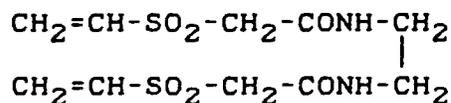
45 Härtungsmittel:

50

55

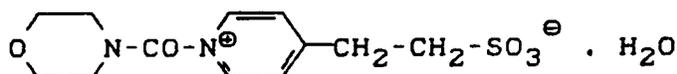
Härtungsmittel H-1

5



10

Härtungsmittel H-2



15

Patentansprüche

20

1. Farbfotografisches Negativ-Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer farbkupplerhaltigen lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht für jede der Spektralbereiche Blau, Grün, Rot, das für mindestens einen der Spektralbereiche Blau, Grün, Rot ein aus mehreren Teilschichten bestehendes Silberhalogenid und Farbkuppler enthaltendes Laminat enthält, bestehend aus mindestens einer mittleren Teilschicht B sowie darüber und darunter angeordneten Teilschichten A, A', A'', A''', ....., wobei die mittlere Teilschicht B eine um mindestens 3 DIN höhere Empfindlichkeit hat als jede der Teilschichten A, A', A'', A''', ....., dadurch gekennzeichnet, daß die Teilschicht B einen DIR-Kuppler enthält, der einen Inhibitor mit einer diffusibility von nicht kleiner als 0,4 freizusetzen vermag.

25

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Teilschichten A, A', A'', A''', ....., einen Polymerkuppler enthält.

30

3. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Teilschichten A, A', A'', A''', ....., kein lichtempfindliches Silberhalogenid enthält.

35

4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen Gesamt-Silberhalogenidauftrag von nicht mehr als 8,0 g AgNO<sub>3</sub>/m<sup>2</sup>.

40

5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Teilschichten A, A', A'', A''', ....., B eine Silberhalogenidemulsion mit tafelförmigen Silberhalogenid-Körnern (Aspektverhältnis mindestens 7:1) enthält.

45

50

55