

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 504 692 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92103958.2**

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 7/30**

(22) Anmeldetag: **09.03.92**

(30) Priorität: **20.03.91 DE 4109075**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.09.92 Patentblatt 92/39

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

W-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: **Morcher, Bernhard, Dr.**
Nietzschestrasse 9

W-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Rosenhahn, Lothar, Dr.**
Morgengraben 16

W-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: **Sommer, Friedhelm, Dr.**
Walter-Flex-Strasse 19

W-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Endriss, Walter, Dr.**
Gerstenkamp 21

W-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: **Stetzer, Thomas, Dr.**
Seidenweberstrasse 50

W-4018 Langenfeld(DE)

(54) **Farbfotografischer Umkehrfilm.**

(57) Ein Farbfotografischer Umkehrfilm, der auf einem transparenten Träger in der angegebenen Reihenfolge wenigstens eine rotempfindliche, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine grünempfindliche, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Gelbfilterschicht und wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht aufweist, und bei dem die blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht oder die blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten zusammen Silberbromidiodidemulsionen enthalten, die im Mittel wenigstens 1,5 Mol-% Silberiodid mehr enthalten als im Mittel die Silberbromidiodidemulsionen der grünempfindlichen Schicht oder Schichten und der rotempfindlichen Schicht oder Schichten zusammen, zeichnet sich durch verbesserte Verarbeitungsstabilität aus.

EP 0 504 692 A1

Die Erfindung betrifft einen farbfotografischen Umkehrfilm, der nach bildmäßiger Belichtung, Erstentwicklung, diffuser Zweitbelichtung oder chemischer Verschleierung, Farbentwicklung, Bleichen, Fixieren, Wässern und Trocknen positive transparente Bilder zeigt.

Es ist bekannt, daß der eingangs genannte Farbumkehrfilm auf einem transparenten Träger in der angegebenen Reihenfolge wenigstens eine rotempfindliche, wenigstens einen Blaugrünkupppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine grünempfindliche, wenigstens einen Purpurkupppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Gelbfilterschicht und wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens einen Gelbkupppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht aufweist.

Für eine brillante Farbwiedergabe, hohe Kantenschärfe und zur Vermeidung einer allzu starken Abflachung der Gradation am Fuß der Gradationskurve ist es vorteilhaft, wenn die Silberhalogenidemulsionen einen möglichst geringen Anteil an Iodid enthalten. Filme mit niedrigem Iodidgehalt zeigen jedoch den Nachteil, daß sie keine gute Verarbeitungsstabilität besitzen: sie reagieren auf geringste Schwankungen in der Entwicklerzusammensetzung, wie sie in der Praxis vorkommen, mit Farbstichen, so daß z.B. Neutralgrautöne nach gelb oder blau verschoben werden.

Außerdem können in solchen Materialien durch bei der Entwicklung auftretende lokale Änderungen in der Entwicklerzusammensetzung innerhalb eines Bildes Inhomogenitäten in den Farbschichten auftreten. Homogene Farbflächen werden dann wolkig oder schlierig.

Aufgabe der Erfindung war es, ein farbfotografisches Umkehrmaterial bereitzustellen, das auf die in der Praxis vorkommenden Schwankungen der Entwicklerzusammensetzung nicht mit nennenswerten Änderungen der Farbbalance reagiert und das nach der Entwicklung keine entwicklungsbedingten Schlieren oder Wolkigkeit zeigt.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich diese Aufgabe mit einem Material lösen läßt, bei dem die blauempfindliche Schicht oder die blauempfindlichen Schichten Silberbromidioid-Emulsionen enthalten, die im Mittel wenigstens 1,5 Mol-% Silberiodid, vorzugsweise wenigstens 2 Mol-% Silberiodid mehr enthalten als im Mittel die Silberbromidioid-Emulsionen der grünempfindlichen Schicht oder grünempfindlichen Schichten und der rotempfindlichen Schicht oder rotempfindlichen Schichten zusammen.

Vorzugsweise enthält das Farbumkehrmaterial nach der Erfindung zwei oder drei blau-, zwei oder drei grün- und zwei oder drei rotempfindliche Schichten. Bevorzugt enthalten die Silberbromidioidemulsionen der blauempfindlichen Schichten im Mittel wenigstens 5 Mol-% Silberiodid, die der grün- bzw. rotempfindlichen Schichten im Mittel höchstens 4 Mol-% Silberiodid.

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörnchen und Farbkupppler.

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

Die Bindemittel sollen über eine ausreichende Menge an funktionellen Gruppen verfügen, so daß durch Umsetzung mit geeigneten Härtungsmitteln genügend widerstandsfähige Schichten erzeugt werden können. Solche funktionellen Gruppen sind insbesondere Aminogruppen, aber auch Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und aktive Methylengruppen.

Die vorzugsweise verwendete Gelatine kann durch sauren oder alkalischen Aufschluß erhalten sein. Es kann auch oxidierte Gelatine verwendet werden. Die Herstellung solcher Gelatinen wird beispielsweise in The Science and Technology of Gelatine, herausgegeben von A.G. Ward und A. Courts, Academic Press 1977, Seite 295 ff beschrieben. Die jeweils eingesetzte Gelatine soll einen möglichst geringen Gehalt an fotografisch aktiven Verunreinigungen enthalten (Inertgelatine). Gelatinen mit hoher Viskosität und niedriger Quellung sind besonders vorteilhaft.

Das als lichtempfindlicher Bestandteil in dem fotografischen Material befindliche Silberhalogenid ist im wesentlichen Silberbromidioid, kann aber auch geringe Anteile (bis 10 Mol-%) Silberchlorid enthalten. Entscheidend für den Erfolg ist der Silberiodidgehalt der blauempfindlichen Schichten einerseits und der grün- bzw. rotempfindlichen Schichten andererseits.

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 vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke 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.

5 Die Silberhalogenidkörner können 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 homo- als auch heterodispers sein. Homodisperse Korngrößenverteilung bedeutet, daß 95 % der Körner nicht mehr als $\pm 30\%$ von der mittleren Korngröße abweichen. Die
10 Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenzotriazol oder Silberbehenat.

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

15 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 Emulsions, 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
20 und kann im sauren, neutralen oder alkalischen pH-Bereich durchgeführt werden, wobei vorzugsweise Silberhalogenidkomplexbildner zusätzlich verwendet werden. Zu letzteren gehören z.B. Ammoniak, Thioether, Imidazol, Ammoniumthiocyanat oder überschüssiges Halogenid. Die Zusammenführung der wasserlöslichen Silbersalze und der Halogenide erfolgt wahlweise nacheinander nach dem single-jet- oder gleichzeitig nach dem double-jet-Verfahren oder nach beliebiger Kombination beider Verfahren. Bevorzugt
25 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
30 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.

35 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.

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

Die Silberhalogenidemulsion wird im allgemeinen einer chemischen Sensibilisierung unter definierten Bedingungen - pH, pAg, Temperatur, Gelatine-, Silberhalogenid- und Sensibilisatorkonzentration - bis zum Erreichen des Empfindlichkeits- und Schleieroptimums unterworfen. Die Verfahrensweise ist z.B. bei H. Frieser "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden" Seite 675-734, Akademische Verlagsgesellschaft (1968) beschrieben.

Dabei kann die chemische Sensibilisierung unter Zusatz von Verbindungen von Schwefel, Selen, Tellur und/oder Verbindungen der Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems (z.B. Gold, Platin, Palladium, Iridium) erfolgen, weiterhin können Thiocyanatverbindungen, oberflächenaktive Verbindungen, wie Thioether, heterocyclische Stickstoffverbindungen (z.B. Imidazole, Azaindene) oder auch spektrale Sensibilisatoren (beschrieben z.B. bei F. Hamer "The Cyanine Dyes and Related Compounds", 1964, bzw. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 18, S. 431 ff. und Research Disclosure Nr. 17643, Abschnitt III) zugegeben werden. Ersatzweise oder zusätzlich kann eine Reduktionssensibilisierung
55 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.

Weiter gegebenenfalls zugesetzte Verbindungen sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- und Pentaazain-

dene, geeignet, 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 zusätzliche Antischleiermittel Salze von Metallen wie Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyklen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, gegebenenfalls substituierte Benztriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden.

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.

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. Alkylendioxyverbindungen, Glycerinverbindungen oder Glycidolverbindungen, kationische Tenside, z.B. höhere Alkylamine, quartäre Ammoniumsalze, Pyridinverbindungen und andere heterocyclische Verbindungen, Sulfoniumverbindungen oder Phosphoniumverbindungen, anionische Tenside, enthaltend eine Säuregruppe, z.B. Carbonsäure-, Sulfonsäure-, eine Phosphoniumverbindungen, anionische Tenside, enthaltend eine Säuregruppe, z.B. Carbonsäure-, Sulfonsäure-, eine Phosphorsäure-, Schwefelsäureester- oder Phosphorsäureestergruppe, ampholytische Tenside, z.B. Aminosäure- und Aminosulfonsäureverbindungen sowie Schwefel- oder Phosphorsäureester eines Aminoalkohols.

Die fotografischen Emulsionen können unter Verwendung von Methinfarbstoffen oder anderen Farbstoffen spektral sensibilisiert werden. Besonders geeignete Farbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe und komplexe Merocyaninfarbstoffe.

Eine Übersicht über die als Spektralsensibilisatoren geeigneten Polymethinfarbstoffe, deren geeignete Kombinationen und supersensibilisierend wirkenden Kombinationen enthält Research Disclosure 17643/1978 in Abteilung IV.

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

1. als Rotsensibilisatoren

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

2. als Grünsensibilisatoren

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

3. als Blausensibilisatoren

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

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

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

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp.

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

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

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.

Die Kuppler enthalten üblicherweise einen Ballastrest, um eine Diffusion innerhalb des Materials, d.h. sowohl innerhalb einer Schicht oder von Schicht zu Schicht, unmöglich zu machen. Anstelle von Kupplern mit einem Ballastrest können auch hochmolekulare Kuppler eingesetzt werden.

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise in DE-C-1 297 417, DE-A-24 07 569, DE-A-31 48 125, DE-A-32 17 200, DE-A-33 20 079, DE-A-33 24 932, DE-A-33 31 743, DE-A-33 40 376, EP-A-27 284, US-A-4 080 211 beschrieben. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden.

Die Einarbeitung der Kuppler oder anderer Verbindungen in Silberhalogindemulsionsschichten kann in der Weise erfolgen, daß zunächst von der betreffenden Verbindung eine Lösung, eine Dispersion oder eine Emulsion hergestellt und dann der Gießlösung für die betreffende Schicht zugefügt wird. Die Auswahl des geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmittels hängt von der jeweiligen Löslichkeit der Verbindung ab.

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

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

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

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

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

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

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

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

Geeignete Mittel, die auch Scavenger oder EOP-Fänger genannt werden, werden in Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel VII, 17 842/1979, Seite 94-97 und 18.716/ 1979, Seite 650 sowie in EP-A-69 070, 98 072, 124 877, 125 522 und in US-A-463 226 beschrieben.

Liegen mehrere Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung vor, so können sich diese hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, insbesondere was Art und Menge der Silberhalogenidkörnchen betrifft, unterscheiden. Im allgemeinen wird die Teilschicht mit höherer Empfindlichkeit von Träger entfernter angeordnet sein als die Teilschicht mit geringerer Empfindlichkeit. Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung können zueinander benachbart oder durch andere Schichten, z.B. durch Schichten anderer spektraler Sensibilisierung getrennt sein. So können z.B. alle hochempfindlichen und alle niedrigempfindlichen Schichten jeweils zu einem Schichtpaket zusammengefaßt sein (DE-A-19 58 709, DE-A-25 30 645, DE-A-26 22 922).

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, 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 einerseits die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch UV-reiches Tageslicht schützen und andererseits als Filterfarbstoffe das UV-Licht im Tageslicht bei der Belichtung absorbieren und so die Farbwiedergabe eines Films verbessern. Üblicherweise werden für die beiden Aufgaben Verbindungen unterschiedlicher Struktur eingesetzt. Beispiele sind arylsubstituierte Ben-

zotriazolverbindungen (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).

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

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

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

Bestimmte Bindemittelschichten, insbesondere die vom Träger am weitesten entfernte Schicht, aber auch gelegentlich Zwischenschichten, insbesondere, wenn sie während der Herstellung die vom Träger am weitesten entfernte Schicht darstellen, können fotografisch inerte Teilchen anorganischer oder organischer 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 alkalionlöslich oder alkalilöslich sein, wobei die alkalilöslichen im allgemeinen im alkalischen Entwicklungsbad aus dem fotografischen Material entfernt werden. Beispiele für geeignete Polymere sind Polymethylmethacrylat, Copolymere aus Acrylsäure und Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat.

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

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

Die Schichten des fotografischen Materials können mit den üblichen Härtungsmitteln gehärtet werden. Geeignete Härtungsmittel sind z.B. Formaldehyd, Glutaraldehyd und ähnliche Aldehydverbindungen, Diacetyl, Cyclopentadion und ähnliche Ketonverbindungen, Bis-(2-chlorethylharnstoff), 2-Hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die reaktives Halogen enthalten (US-A-3 288 775, US-A-2 732 303, GB-A-974 723 und GB-A-1 167 207) Divinylsulfonverbindungen, 5-Acetyl-1,3-diacryloylhexahydro-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die eine reaktive Olefinbindung enthalten (US-A-3 635 718, US-A-3 232 763 und GB-A-994 869); N-Hydroxymethylphthalimid und andere N-Methylolverbindungen (US-A-2 732 316 und US-A-2 586 168); Isocyanate (US-A-3 103 437); Aziridinverbindungen (US-A-3 017 280 und US-A-2 983 611); Säurederivate (US-A-2 725 294 und US-A-2 725 295); Verbindungen vom Carbodiimidtyp (US-A-3 100 704); Carbamoylpyridiniumsalze (DE-A-22 25 230 und DE-A-24 39 551); Carbamoyloxypyridiniumverbindungen (DE-A-24 08 814); Verbindungen mit einer Phosphor-Halogen-Bindung (JP-A-113 929/83); N-Carbonyloximid-Verbindungen (JP-A-43353/81); N-Sulfonyloximido-Verbindungen (US-A-4 111 926), Dihydrochinolinverbindungen (US-A-4 013 468), 2-Sulfonyloxypyridiniumsalze (JP-A-110 762/81), Formamidi-niumsalze (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 Mucocochlorsäure; Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Di-chlordio-xan; 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 verstan-den, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beguß, spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch

die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Naßschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wäßrigen Verarbeitung des Films verstanden (Photogr. Sci., Eng. 8 (1964), 275; Photogr. Sci. Eng. (1972), 449).

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

Es gibt diffusionsfähige Härtungsmittel, die auf alle Schichten innerhalb eines Schichtverbandes in gleicher Weise härtend wirken. Es gibt aber auch schichtbegrenzt wirkende, nicht diffundierende, niedermolekulare und hochmolekulare Härter. Mit ihnen kann man einzelnen Schichten, z.B. die Schutzschicht besonders stark vernetzen. Dies ist wichtig, wenn man die Silberhalogenid-Schicht wegen der Silberdeckkrafterhöhung wenig härtet und mit der Schutzschicht die mechanischen Eigenschaften verbessern muß (EP-A 0 114 699).

Die erfindungsgemäßen farbfotografischen Umkehrmaterialien werden üblicherweise durch Erstentwicklung mit einem Schwarzweißentwickler, diffuse Zweitbelichtung oder chemische Verschleierung, Farbentwickeln, Bleichen, Fixieren und Wässern oder Stabilisieren ohne nachfolgende Wässerung verarbeitet, wobei Bleichen und Fixieren zu einem Verarbeitungsschritt zusammengefaßt sein können. Als Farbentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethin- bzw. Indophenolfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farbentwicklerverbindungen sind aromatische, mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-methansulfon-amidoethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-hydroxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-Ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3106 (1951) und G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seite 545 ff. beschrieben.

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

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

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

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

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

Beispiel

Farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien für die Umkehrverarbeitung werden hergestellt, indem auf einen mit einer Haftschrift versehenen Schichtträger aus Celluloseacetat nacheinander die im folgenden aufgeführten Schichten aufgetragen werden.

Vergleichsmaterial

1. (Antihaloschicht)
schwarzes kolloidales Silbersol mit

0,25 g/m ²	Ag
1,60 g/m ²	Gelatine
0,24 g/m ²	UV-Absorber UV-1

2. (Zwischenschicht)

EP 0 504 692 A1

0,64 g/m² Gelatine

3. (Erste rotempfindliche Schicht)

rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (mittl. Korndurchmesser 0,25 µm, 97,5 Mol-% Bromid, 2,5 Mol-% Jodid)

5

Silberauftrag	0,60 g/m ²
Gelatine	0,59 g/m ²
Blaugrünkuppler BG	0,24 g/m ²
Trikresylphosphat (TKP)	0,12 g/m ²

10

4. (Zweite rotempfindliche Schicht)

rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (mittl. Korndurchmesser 0,43 µm, 97 Mol-% Bromid, 3 Mol-% Jodid)

15

Silberauftrag	0,95 g/m ²
Gelatine	1,96 g/m ²
Blaugrünkuppler BG	0,95 g/m ²
TKP	0,48 g/m ²

20

5. (Zwischenschicht)

25

Gelatine	1,78 g/m ²
Verbindung A	0,24 g/m ²
TKP	0,12 g/m ²

6. (Erste grünempfindliche Schicht)

30

grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (mittl. Korndurchmesser 0,25 µm (98,25 Mol-% Bromid und 1,75 Mol-% Jodid)

35

Silberauftrag	0,67 g/m ²
Gelatine	1,13 g/m ²
Purpurkuppler PP	0,22 g/m ²
TKP	0,10 g/m ²

7. (Zweite grünempfindliche Schicht)

40

Grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (mittl. Korndurchmesser 0,42 µm (98,5 Mol-% Bromid und 1,5 Mol-% Jodid)

45

Silberauftrag	1,05 g/m ²
Gelatine	2,72 g/m ²
Purpurkuppler PP	1,00 g/m ²
TKP	0,45 g/m ²

8. (Zwischenschicht)

50

Gelatine	0,55 g/m ²
Verbindung A	0,10 g/m ²

55

9. (Filtergelbschicht)

Gelbes kolloidales Silbersol

EP 0 504 692 A1

Silberauftrag	0,11 g/m ²
Gelatine	0,45 g/m ²

5 10. (Zwischenschicht)

Gelatine	0,71 g/m ²
----------	-----------------------

10 11. (Erste blauempfindliche Schicht)
blausensibilisierte Silberhalogenidemulsion (mittl. Korndurchmesser 0,28 µm, 96 Mol-% Bromid und 4 Mol-% Jodid)

15	Silberauftrag	0,58 g/m ²
	Gelatine	1,31 g/m ²
	Gelbkuppler GB	0,24 g/m ²
	TKP	0,12 g/m ²

20 12. (Zweite blauempfindliche Schicht)
blausensibilisierte Silberhalogenidemulsion (mittl. Korndurchmesser 0,66 µm, 97 Mol-% Bromid und 3 Mol-% Jodid)

25	Silberauftrag	0,66 g/m ²
	Gelatine	2,04 g/m ²
	Gelbkuppler GB	0,83 g/m ²
	TKP	0,41 g/m ²

30 13. (Zwischenschicht)

35	Verbindung A	0,54 g/m ²
	Gelatine	0,76 g/m ²
	TKP	0,02 g/m ²
	UV-Absorber UV-2	0,50 g/m ²

40 14. (Zwischenschicht)
Silberhalogenidemulsion vom Lippmann-Typ (mittl. Korndurchmesser 0,15 µm, 96 Mol-% Bromid und 4 Mol-% Jodid)

45	Silberauftrag	0,20 g/m ²
	Gelatine	0,57 g/m ²

15. (Schutzschicht)

50	Härtungsmittel	0,87 g/m ²
	Gelatine	0,25 g/m ²

Der mittlere Iodidgehalt aller rot- und grünempfindlichen Schichten zusammen beträgt 2,2 Mol-%; der mittlere Iodidgehalt der blauempfindlichen Schichten beträgt 3,5 Mol-%.

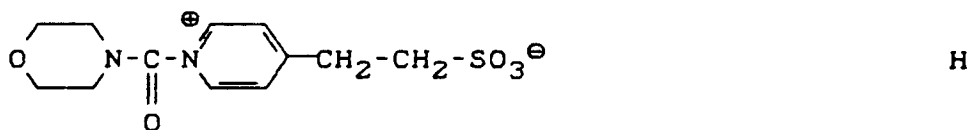
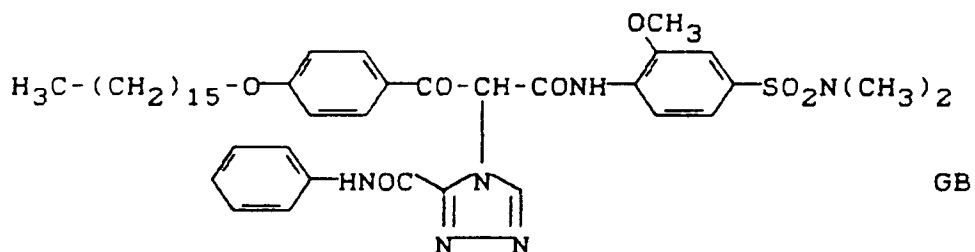
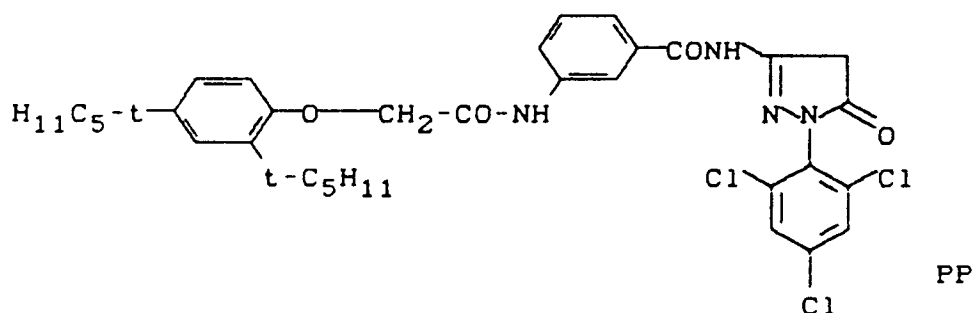
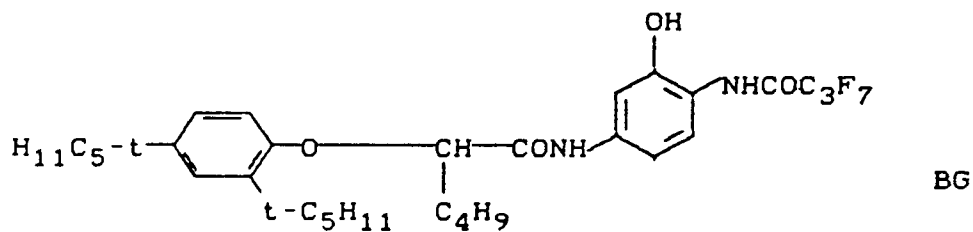
55 Erfindungsgemäßes Material

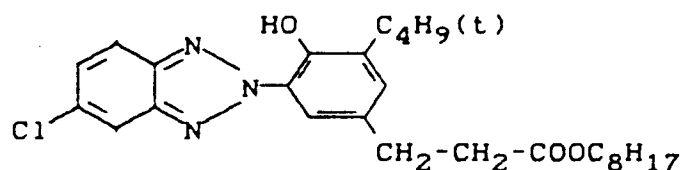
Ein Versuchsmaterial wurde erhalten, indem die Silberhalogenidemulsionen in der 11. und 12. Schicht wie nachstehend beschrieben ausgetauscht wurden.

Die Emulsion in Schicht 11 wurde ersetzt durch eine Silberhalogenidemulsion mit mittl. Korndurchmesser 0,22 μm , bestehend aus 94 Mol-% Bromid und 6 Mol-% Jodid.

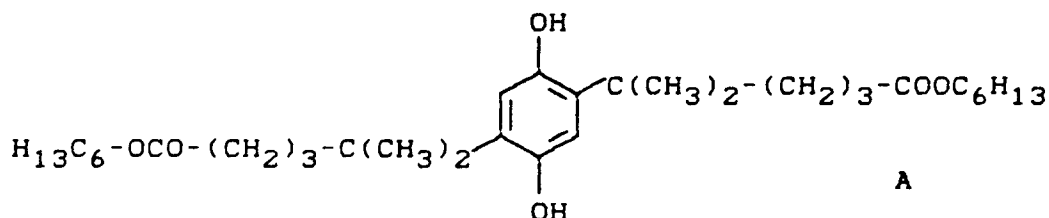
Die Emulsion in Schicht 12 wurde ersetzt durch eine Silberhalogenidemulsion mit mittlerem Korndurchmesser 0,64 μm , bestehend aus 95 Mol-% Bromid und 5 Mol-% Iodid.

Der mittlere Iodidgehalt der blauempfindlichen Schichten beträgt jetzt 5,5 Mol-%.

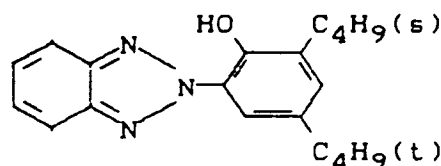




UV-1



A



UV-2

Die auf diese Weise hergestellten Proben wurden unter einem Stufenkeil belichtet und einerseits einer Colorumkehrentwicklung unterzogen, wie beschrieben in "Manual for PROCESSING Kodak Ektachrome Film using Process E7", Eastman Kodak Company, 1977 (vergl. Kodak Publikation Nr. Z-119), und andererseits in zwei Entwicklungsvarianten, bei denen in der eben zitierten Colorumkehrentwicklung bei der Erstentwicklung der dort angegebene Kaliumjodidgehalt von 4,5 mg/l auf 1,5 mg/l bzw. 0 mg/l reduziert wurde.

Nach der densitometrischen Auswertung wurde die Abweichung ΔE der Blauempfindlichkeit (B), Grünempfindlichkeit (G) und Rotempfindlichkeit (R) der Entwicklungsvarianten gegenüber der angegebenen typgemäßen Verarbeitung bestimmt.

	ΔE (Empfindlichkeit)					
	1,5 mg/l KJ			0 mg/l KJ		
	B	G	R	B	G	R
Vergleichsaufbau	0,9	0,5	0,3	1,5	0,8	0,5
Aufbau gemäß vorliegender Anmeldung	0,1	0,1	0,1	0,5	0,3	0,2

Wie aus voranstehender Tabelle ersichtlich, treten bei dem Aufbau gemäß dieser Anmeldung praktisch keine Empfindlichkeitsänderungen bei Schwankungen des Jodidgehalts im Erstentwickler auf, so daß die Verarbeitungsstabilität wesentlich verbessert wurde.

Patentansprüche

1. Farbfotografischer Umkehrfilm, der auf einem transparenten Träger in der angegebenen Reihenfolge wenigstens eine rotempfindliche, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine grünempfindliche, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Gelbfilterschicht und wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht oder die blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten zusammen Silberbromidioidemulsionen enthalten, die im Mittel wenigstens 1,5 Mol-% Silberiodid mehr enthalten als im Mittel die Silberbromidioidemulsionen der grünempfindlichen Schicht oder Schichten und der rotempfindlichen Schicht oder Schichten zusammen.

2. Farbfotografischer Umkehrfilm nach Anspruch 1, der zwei oder drei blauempfindliche, 2 oder 3 grünempfindliche und 2 oder 3 rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten enthält.

5 3. Farbfotografischer Umkehrfilm nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberbromidiodidemulsionen der blauempfindlichen im Mittel wenigstens 5 Mol-% Silberiodid, die der grün- und rotempfindlichen im Mittel höchstens 4 Mol-% Silberiodid enthalten.

10 4. Farbfotografischer Umkehrfilm nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Iodidgehalt der Emulsionen der blauempfindlichen Schichten wenigstens 2 Mol-% größer ist als der mittlere Iodidgehalt aller anderen farbempfindlichen Schichten zusammen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 3958

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DE-A-2 758 712 (AGFA-GEVAERT) * Seite 18, Absatz 3 - Seite 19; Beispiel 1; Tabelle 1 * * Ansprüche 1,7-10; Beispiel 2 * ---	1-4	G03C7/30
A	EP-A-0 107 817 (FUJI PHOTO FILM) * Anspruch 1; Beispiel 1 * ---	2	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 194 (P-588)(2641) 23. Juni 1987 & JP-A-62 018 552 (FUJI PHOTO FILM) 27. Januar 1987 * Zusammenfassung * -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort OEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11 JUNI 1992	Prüfer PHILOSOPH L.
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 : mündliche 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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			