

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 537 545 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92116620.3**

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 7/30**

(22) Anmeldetag: **29.09.92**

(30) Priorität: **12.10.91 DE 4133823**

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.04.93 Patentblatt 93/16

W-5090 Leverkusen 1(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

(72) Erfinder: **Bell, Peter, Dr.**
Lorenzstrasse 9
W-5000 Köln 21(DE)
Erfinder: **Ly, Cuong, Dr.**
Lübeckerstrasse 5
W-5000 Köln 40(DE)

(54) **Fotografisches Silberhalogenidmaterial.**

(57) Ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit wenigstens einer wenigstens einen Farbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, deren Silberhalogenidkörner 40 bis 90 Mol-% AgCl und mindestens zwei Zonen unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung enthalten, wovon die äußere Zone einen mindestens 10 Mol-% höheren Chloridgehalt aufweist als die innere Zone, und der eine DIR-Verbindung zugeordnet ist, deren Reaktion mit dem oxidierten Farentwickler eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k > 2000 \text{ [l/mol} \cdot \text{s]}$ hat, zeichnet sich durch ausgezeichnete Schärfe und Farbwiedergabe auch dann aus, wenn es in einem Kurzzeitprozeß verarbeitet wird.

EP 0 537 545 A1

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit wenigstens einer einen Farbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, deren Silberhalogenidkörner einen geschichteten Kornaufbau aufweisen, und der eine DIR-Verbindung zugeordnet ist, deren Reaktion mit dem oxidierten Farbentwickler mit großer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante abläuft.

Es ist bekannt, daß Silberhalogenidemulsionen mit großem Silberchloridgehalt in kürzerer Zeit entwickelbar sind als solche mit niedrigen Silberchloridanteilen. Allerdings haben diese Kurzzeitprozesse den Nachteil, Schärfe und Farbwiedergabe nachteilig zu beeinflussen. Versuche, diese Nachteile mit Hilfe sogenannter DIR-Verbindungen zu beheben, d.h. mit Verbindungen, die bei der Reaktion mit dem oxidierten Farbentwickler eine die Entwicklung hemmende Verbindung abspalten, führt bei üblichen Emulsionen mit großem Chloridgehalt nicht zum gewünschten Erfolg.

Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung eines farbfotografischen Silberhalogenidmaterials, das in einem Kurzzeitprozeß entwickelbar ist und dennoch ausgezeichnete Schärfe und Farbwiedergabe aufweist.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise dadurch gelöst, daß in Kombination bestimmte DIR-Verbindungen und Silberhalogenidemulsionen, die einen Mindestanteil an AgCl und einen geschichteten Kornaufbau haben, verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit wenigstens einer wenigstens einen Farbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, deren Silberhalogenidkörner 40 bis 90 Mol-% AgCl und wenigstens zwei Zonen unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung enthalten, wobei die äußere Zone einen um mindestens 10 Mol-% höheren Chloridgehalt aufweist als die innere Zone, und der eine DIR-Verbindung zugeordnet ist, deren Reaktion mit dem oxidierten Farbentwickler eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k > 2000$ [l/mol · s] hat.

Von einer Zone wird gesprochen, wenn sie wenigstens 5 Mol-% des gesamten Silberhalogenids umfaßt, vorzugsweise wenigstens 10 Mol-%. Darüber hinaus können die Silberhalogenidkörner auch Schichten unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung enthalten, die weniger als 5 Mol-% des gesamten Silberhalogenids ausmachen.

Neben Silberchlorid enthalten die Silberhalogenidkörner im wesentlichen Silberbromid und gegebenenfalls bis 15 Mol-% Silberiodid. Vorzugsweise handelt es sich um AgBrCl-Emulsionen.

Vorzugsweise umfaßt jede Zone wenigstens 10 Mol-% Silberhalogenid, insbesondere wenigstens 20 Mol-%.

Nachfolgend sind einige typische erfindungsgemäße Emulsionen aufgeführt:

Emulsion 1: Silberbromidchloridemulsion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $1,60 \mu\text{m}$, einem Verteilungskoeffizienten von 77 %, einem Kern (Zone 1) aus AgBr und einer Hülle (Zone 2) aus AgCl, wobei der Kern 30 Mol-% ausmacht.

Emulsion 2: Silberbromidchloridemulsion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $1,70 \mu\text{m}$ und einem Verteilungskoeffizienten von 77 %, einem Kern aus AgBr, einer ersten Hülle aus AgCl und einer zweiten Hülle aus AgBr, wobei der Kern 25 Mol-% und die erste Hülle 70 Mol-% ausmachen.

Emulsion 3: Silberbromidchloridiodidemulsion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $1,82 \mu\text{m}$ und einem Verteilungskoeffizienten von 60 %, einem Kern aus $\text{AgBr}_{0,9}\text{I}_{0,1}$, einer ersten Hülle aus AgBr und einer zweiten Hülle aus AgCl, wobei der Kern 10 Mol-% und die erste Hülle 20 Mol-% ausmachen.

Emulsion 4: Silberbromidchloridemulsion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $1,75 \mu\text{m}$, einem Verteilungskoeffizienten von 80 %, einem Kern aus AgBr, einer ersten Hülle aus $\text{AgBr}_{0,05}\text{Cl}_{0,95}$ und einer zweiten Hülle aus $\text{AgBr}_{0,5}\text{Cl}_{0,5}$, wobei der Kern 10 Mol-% und die erste Hülle 80 Mol-% ausmachen.

Die Grenzen zwischen Zonen unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung können scharf oder unscharf ausgebildet sein. Im Falle einer unscharfen Grenze wird die Grenze zwischen benachbarten Zonen dadurch definiert, daß an der Grenze der Halogenidgehalt eines bestimmten Halogenids gleich dem Mittelwert aus den Halogenidgehalten des gleichen Halogenids der homogenen Bereiche der benachbarten Zonen ist.

Die Zonen unterschiedlichen Chloridgehaltes ergeben sich aus den Fällungsbedingungen.

Bei dem Silberhalogenid kann es sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z. B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Es 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 auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke größer als 5 : 1 ist, z. B. 12 : 1 bis 30 : 1.

Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen $0,2 \mu\text{m}$ und $2,0 \mu\text{m}$, die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Die Emulsionen können außer dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z. B. Silberbenztriazolat oder Silberbehenat.

Besonders bevorzugt werden monodisperse Emulsionen, bei denen mindestens 70 % der den Emulsionskörnern hinsichtlich des Volumens gleichen Kugeln Durchmesser aufweisen, die zwischen dem 0,8-fachen und 1,3-fachen des häufigsten Kugeldurchmessers liegen. Die Verteilung wird mittels elektrolytischer Methoden bestimmt (DE-A 2 025 147).

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

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

Die Fällung des Silberhalogenids erfolgt bevorzugt in Gegenwart des Bindemittels, z.B. der Gelatine und kann im sauren, neutralen oder alkalischen pH-Bereich durchgeführt werden, wobei vorzugsweise Silberhalogenidkomplexbildner zusätzlich verwendet werden. Zu letzteren gehören z.B. Ammoniak, Thioether, Imidazol, Ammoniumthiocyanat oder überschüssiges Halogenid. Die Zusammensetzung der wasserlöslichen Silbersalze und der Halogenide erfolgt wahlweise nacheinander nach dem single-jet- oder gleichzeitig nach dem double-jet-Verfahren oder nach beliebiger Kombination beider Verfahren. Bevorzugt wird die Dosierung mit steigenden Zuflußraten, wobei die "kritische" Zufuhrgeschwindigkeit, bei der gerade noch keine Neukeime entstehen, nicht überschritten werden sollte. Der pAg-Bereich kann während der Fällung in weiten Grenzen variieren, vorzugsweise wird das sogenannte pAg-gesteuerte Verfahren benutzt, bei dem ein bestimmter pAg-Wert konstant gehalten oder ein definiertes pAg-Profil während der Fällung durchfahren wird. Neben der bevorzugten Fällung bei Halogenidüberschuß ist aber auch die sogenannte inverse Fällung bei Silberionenüberschuß möglich. Außer durch Fällung können die Silberhalogenidkristalle auch durch physikalische Reifung (Ostwaldreifung), in Gegenwart von überschüssigem Halogenid und/oder Silberhalogenidkomplexierungsmittel wachsen. Das Wachstum der Emulsionskörner kann sogar überwiegend durch Ostwaldreifung erfolgen, wobei vorzugsweise eine feinkörnige, sogenannte Lippmann-Emulsion, mit einer schwerer löslichen Emulsion gemischt und auf letzterer umgelöst wird.

Während der Fällung und/oder der physikalischen Reifung der Silberhalogenidkörner können auch Salze oder Komplexe von Metallen, wie Cd, Zn, Pb, Tl, Bi, Ir, Rh, Fe vorhanden sein.

Ferner kann die Fällung auch in Gegenwart von Sensibilisierungsfarbstoffen erfolgen. Komplexierungsmittel und/oder Farbstoffe lassen sich zu jedem beliebigen Zeitpunkt unwirksam machen, z.B. durch Änderung des pH-Wertes oder durch eine oxidative Behandlung.

Als Bindemittel wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere synthetische, halbsynthetische oder auch natürlich vorkommende Polymere ersetzt werden. Synthetische Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyacrylamide, Polyacrylsäure und deren Derivate, insbesondere deren Mischpolymerisate. Natürlich vorkommende Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise andere Proteine wie Albumin oder Casein, Cellulose, Zucker, Stärke oder Alginate. Halbsynthetische Gelatineersatzstoffe sind in der Regel modifizierte Naturprodukte. Cellulosederivate wie Hydroxyalkylcellulose, Carboxymethylcellulose und Phthalylcellulose sowie Gelatinederivate, die durch Umsetzung mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln oder durch Aufpfropfung von polymerisierbaren Monomeren erhalten worden sind, sind Beispiele hierfür.

Die Bindemittel sollen über eine ausreichende Menge an funktionellen Gruppen verfügen, so daß durch Umsetzung mit geeigneten Härtungsmitteln genügend widerstandsfähigen 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. 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. Die Gelatine kann teilweise oder ganz oxidiert sein.

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 fotografischen Emulsionen können Verbindungen zur Verhinderung der Schleierbildung oder zur Stabilisierung der fotografischen Funktion während der Produktion, der Lagerung oder der fotografischen Verarbeitung enthalten.

Besonders geeignet sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- und Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z. B. von Birr, Z. Wiss.

Phot. 47 (1952), S. 2 - 58 beschrieben worden. Weiter können als Antischleiermittel Salze von Metallen wie Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyclen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, (subst.) Benztriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyclen, z. B. Mercapto-
 5 benzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercaptopyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, enthalten können. Weitere geeignete Verbindungen sind in Research Disclosure Nr. 17643 (1978), Abschnitt VI, veröffentlicht.

Die Stabilisatoren können den Silberhalogenidemulsionen vor, während oder nach deren Reifung
 10 zugesetzt werden. Selbstverständlich kann man die Verbindungen auch anderen fotografischen Schichten, die einer Halogensilberschicht zugeordnet sind, zusetzen.

Es können auch Mischungen aus zwei oder mehreren der genannten Verbindungen eingesetzt werden.

Die Silberhalogenidemulsionen werden üblicherweise chemisch gereift, beispielsweise durch Einwirkung von Goldverbindungen, anderen Edelmetallverbindungen, Reduktionsmitteln und/oder Verbindungen des
 15 zweiwertigen Schwefels.

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
 20 fotografischen Charakteristika (z.B. Entwicklungsbeschleunigung, hoher Kontrast, Sensibilisierung usw.).

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

Auf Sensibilisatoren kann verzichtet werden, wenn für einen bestimmten Spektralbereich die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreichend ist, beispielsweise die Blauempfindlichkeit von Silberbromid.
 25

Farbfotografische Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Emulsionsschicht. Diesen Emulsionsschichten werden nicht diffundierende monomere oder polymere Farbkuppler zugeordnet, die sich in der gleichen Schicht oder in einer dazu benachbarten Schicht befinden können. Gewöhnlich werden den rotempfindlichen Schichten Blaugrünkuppler, den grünempfindlichen Schichten Purpurkuppler und den blauempfindlichen Schichten Gelbkuppler
 30 zugeordnet. Wenigstens eine dieser Schichten enthält vorzugsweise die erfindungsgemäße Kombination aus Emulsion und DIR-Verbindung. Bevorzugt enthalten sowohl mindestens eine rotempfindliche, als auch mindestens eine grünempfindliche, als auch mindestens eine blauempfindliche Schicht die erfindungsgemäße Emulsions-/DIR-Verbindungskombination.

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp; vorzugsweise 2-Ureidophenolverbindungen und 1,5-Aminonaphtholverbindungen.
 35

Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des α -Acylacetamids; bevorzugte Kupplerklassen sind α -Benzoylacetanilidkuppler und α -Pivaloylacetanilidkuppler, die ebenfalls aus der Literatur
 40 bekannt sind.

Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder eines Pyrazoloazols; bevorzugte Kupplerklassen sind Pyrazoloazol- und Arylaminopyrazolonverbindungen.

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), beispielsweise Rotmaskenkuppler aus einem Blaugrünkuppler und einem über ein Sauerstoffatom und gegebenenfalls ein Bindeglied in der Kupplungsstelle gebundenen Farbstoff mit einer
 50 Absorption im Bereich 510 bis 590 nm, die Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbentwickleroxidsprodukten im wesentlichen farblose Produkte ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind auch die erfindungsgemäß zu verwendenden DIR-Kuppler mit großer Kupplungsgeschwindigkeit zu zählen.

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
 55 080 211 beschrieben. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden.

Die Einarbeitung der Kuppler oder anderer Verbindungen in Silberhalogenidemulsionsschichten kann in der Weise erfolgen, daß zunächst von der betreffenden Verbindung eine Lösung, eine Dispersion oder eine Emulsion hergestellt und dann der Gießlösung für die betreffende Schicht zugefügt wird. Die Auswahl des geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmittel 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-2 609 741 und DE-A-2 609 742 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-2 541 230, DE-A-2 541 274, DE-A-2 835 856, 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 Beizpolymeren erfolgen.

Geeignete Ölbildner für andere Kuppler und andere Verbindungen sind z.B. Phthalsäurealkylester, Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoessäureester, Alkylamide, Fettsäureester und Trimesinsäureester.

Farbfotografisches Material umfaßt typischerweise mindestens eine rotempfindliche Emulsionsschicht, mindestens eine grünempfindliche Emulsionsschicht und mindestens eine blauempfindliche Emulsionsschicht auf Träger. Die Reihenfolge dieser Schichten kann je nach Wunsch variiert werden. Gewöhnlich werden blaugrüne, purpurfarbene und gelbe Farbstoffe bildende Kuppler in die rot-, grün- bzw. blauempfindlichen Emulsionsschichten eingearbeitet. Es können jedoch auch unterschiedliche Kombinationen verwendet werden.

Jede der lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Dabei sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger häufig näher angeordnet als grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen grünempfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten eine nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet.

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

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

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 1 958 709, DE-A 2 530 645, DE-A 2 622 922).

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandhalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger 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 Benzotriazolverbindungen (US-A 3 533 794), 4-Thiazolidonverbindungen (US-A 3 314 794 und 3 352 681), Benzophenonverbindungen (JP-A 2784/71), Zimtsäureesterverbindungen (US-A 3 705 805 und 3 707 375), Butadienverbindungen (US-A 4 045 229) oder Benzoxazolverbindungen (US-A 3 700 455).

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

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

Geeignete Weißtöner sind z.B. in Research Disclosure Dezember 1978, Seite 22 ff, Referat 17 643, Kapitel V 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 3 331 542, DE-A 3 424 893, Research Disclosure Dezember 1978, Seite 22 ff, Referat 17 643, 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.

Die Bindemittel des erfindungsgemäßen Materials, insbesondere wenn als Bindemittel Gelatine eingesetzt wird, werden mit geeigneten Härtern gehärtet, beispielsweise mit Härtern des Epoxidtyps, des Ethylenimintyps, des Acryloyltyps oder des Vinylsulfontyps. Ebenso eignen sich Härter der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe.

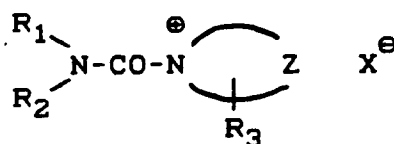
Vorzugsweise werden die Bindemittel des erfindungsgemäßen Materials mit Soforthärtern gehärtet.

Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beugß, spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Naßschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wäßrigen Verarbeitung des Films verstanden (Photogr. Sci. Eng. 8 (1964), 275; Photogr. Sci. Eng. (1972), 449).

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

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

(a)

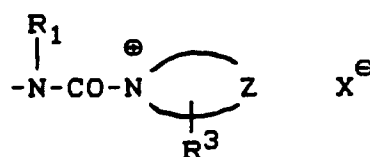


worin

R₁

R₂

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

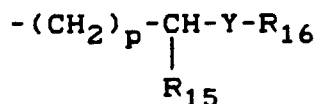


verknüpft ist, oder

zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morphol-

inringes erforderlichen Atome bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

R₃ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, -NR₄-COR₅, -(CH₂)_m-NR₈R₉, -(CH₂)_n-CONR₁₃R₁₄ oder



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

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

Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

R₅

Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder NR₆R₇,

R₈

-COR₁₀

R₁₀

NR₁₁R₁₂

R₁₁

C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R₁₂

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

R₁₃

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

R₁₆

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

m

eine Zahl 1 bis 3

n

eine Zahl 0 bis 3

p

eine Zahl 2 bis 3 und

Y

O oder NR₁₇ bedeuten oder

R₁₃ und R₁₄

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

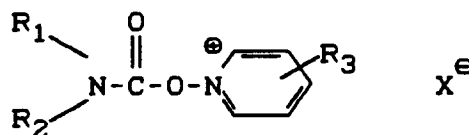
Z

die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und

X[⊖]

ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist;

(b)



worin

R₁, R₂, R₃ und X[⊖] die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen.

Die Methode zur Messung der Kupplungsgeschwindigkeit ist in DE-OS-2 704 797 angegeben. Im folgenden ist die Meßmethodik und der apparative Aufbau zur Bestimmung der Kupplungsgeschwindigkeitskonstanten der im erfindungsgemäßen Material verwendeten Kuppler und DIR-Kuppler beschrieben.

Es hat sich gezeigt, daß die nach einer der bekannten Methoden bestimmten relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eines Kupplers bzw. DIR-Kupplers unterschiedliche Werte annehmen können, je nachdem wie diese Verbindungen dispergiert sind. So ist es denkbar, daß der gleiche Kuppler sowohl als

wäßrig-alkalische Lösung oder auch in Form eines Emulgates unter Verwendung eines sogenannten Kupplerlösungsmittels oder Ölbildners eingesetzt werden kann. Hydrophobe Kuppler können in Form von wäßrigen Dispersionen, die gegebenenfalls unter Verwendung niedrigsiedender organischer Lösungsmittel hergestellt sein können, oder auch in Form der vorgenannten Emulgate zur Anwendung gelangen. Bei Emulgatoren kann weiterhin der k-Wert von Art und Menge des Lösungsmittels (Ölbildners) sowie von der Art des Netzmittels und der Tröpfchengröße abhängen. Aus diesem Grunde ist es erwünscht, als Entscheidungskriterium für die Brauchbarkeit der Kuppler bzw. DIR-Kuppler im Sinne der vorliegenden Erfindung direkt auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k_{eff}) der Kuppler in ihrer jeweiligen Dispergierform zurückzugreifen. Zweckmäßigerweise wird daher bereits zur Bestimmung der relativen Reaktionsgeschwindigkeit der Kuppler in der gleichen Dispergierform eingesetzt, in der sie auch in dem farbfotografischen Material zur Anwendung gelangen soll.

Es wurde ein elektrochemisches Verfahren ausgearbeitet, das annähernd in vitro die Bestimmung der Reaktivität von gelösten bzw. emulgierten Kupplern in Form einer effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k_{eff} [l/Mol·sec]) zu bestimmen gestattet. Ein Maß für die Reaktivität ist dabei der Verbrauch des Entwickleroxidaionsproduktes, der durch Messung des Redoxpotentials in einer "stopped flow"-Apparatur bestimmt werden kann. Die in der vorliegenden Beschreibung angegebenen k_{eff} -Werte sind nach der im folgenden beschriebenen Methode bestimmt worden.

Die erforderliche Meßapparatur besteht aus zwei zylindrischen, etwa 25 cm hohen Vorratsbehältern, von denen Zuleitungen zu einer Mischkammer führen. Die Zuleitungen sind mit Rückschlagventilen ausgerüstet. Von der Mischkammer führt eine Leitung über ein Magnetventil, das im Ruhezustand geschlossen ist und über einen Impulsgeber geöffnet werden kann, zu einem Auffanggefäß, in dem ein Unterdruck erzeugt und aufrechterhalten wird. Eine Meßelektrode ist zwischen Mischkammer und Auffanggefäß, eine Bezugselektrode zwischen Mischkammer und einem Vorratsgefäß angeordnet. Die Elektroden sind mit einem Digital-mV-Meter und einem Schreiber verbunden. Die Skizze einer solchen Apparatur ist in EP-A-329 016 beschrieben.

Mittels des Impulsgebers wird das Magnetventil für eine Zeit t geöffnet. Infolge des Druckgefälles zwischen dem Auffanggefäß und den Vorratsbehältern strömen die in den letzteren enthaltenen Flüssigkeiten über die Zuleitungen in die Mischkammer, wo eine intensive Mischung stattfindet. Die Mischung gelangt dann über das Magnetventil in das Auffanggefäß. Der erste Vorratsbehälter enthält ein Oxidationsmittel, z.B. eine 10^{-3} molare wäßrige Lösung von $K_3[Fe(CN)_6]$. Der zweite Vorratsbehälter enthält einen Farbreaktwickler, den zu untersuchenden Kuppler sowie Mittel zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes (Puffer), alles in wäßriger Lösung. Als Farbreaktwickler wurde speziell N'-Ethyl-N'(2-hydroxyethyl)-3-methyl-1,4-diammoniumsulfat (Monohydrat) = CD 4 verwendet (Konzentration: 2×10^{-3} Mol/l). Die Konzentration des zu messenden Kupplers betrug 10^{-3} Mol/l. Kuppler, die nicht in Wasser löslich sind, können in Form eines in bekannter Weise hergestellten Emulgates aus Kuppler, Kupplerlösungsmittel und hydrophilem Bindemittel eingesetzt werden. Durch Verwendung eines Carbonat-/Hydrogencarbonat-Puffers wurde ein pH von 10,2 eingestellt.

Mit der Meßelektrode (Platindraht $\varnothing$ 1 mm) wird das Redoxpotential in der Mischung gemessen; als Bezugselektrode dient eine Ag/AgCl-Elektrode (z.B. Argenthal-Patrone), die sich bei dieser Ausführung in der Zuleitung des zweiten Vorratsbehälters zur Mischkammer befindet, sich aber auch wie üblich neben der Platinelektrode anbringen läßt. Das gemessene Redoxpotential der gemischten Lösungen kann mit Hilfe des Digital-mV-Meters abgelesen und mittels des Schreibers (Kompensationsschreiber, Oszillograph, Lichtpunktliniensschreiber) in seinem zeitlichen Verlauf erfaßt werden.

Zum zeitlichen Verlauf der Änderung des Redoxpotentials wird das gemessene Redoxpotential in mV (Ordinate) in Abhängigkeit von der Zeit in sec (Abszisse) aufgetragen. t stellt die Öffnungszeit des Magnetventils dar. Aus dem Winkel α kann die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{eff} nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$k_{\text{eff}} = \frac{1}{K_0 \cdot f} (\text{tg} \alpha_K - \text{tg} \alpha_0) .$$

Es bedeuten

k_{eff} Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [l/Mol·sec]
 K_0 Anfangskonzentration an Kuppler (Mol/l)
 f elektrochemische Konstante

$$\left(f = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \right)$$

5

α_K Winkel α , erhalten wenn Kuppler zugegen ist

α_0 Winkel α , erhalten wenn kein Kuppler zugegen ist

Nach dem Einfüllen der Lösungen in die Vorratsbehälter werden durch längeres Öffnen des Magnetventils Mischkammer sowie die Zu- und Ableitungen kräftig gespült und die Behälter dann wieder auf das ursprüngliche Niveau aufgefüllt. Durch kurzzeitiges Öffnen des Magnetventils kann dann die Potential-Zeitkurve aufgenommen werden. Der Winkel α zwischen der Zeitachse und der Tangente an die Meßkurve zu Beginn der Reaktion wird bestimmt, und zwar einmal mit dem zu messenden Kuppler (α_K) und ein weiteres Mal ohne Kuppler (α_0). Durch Einsetzen der beiden α -Werte in die obige Gleichung läßt sich die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{eff} ermitteln.

Die Methode kann selbstverständlich auch vielfältig modifiziert werden, So können andere Farentwickler verwendet werden, und man kann auch die Reaktion bei anderen pH-Werten ablaufen lassen. Zur Messung der Reaktivität von Kupplern, die sehr schnell durch Ferricyanid oxidiert werden, kann die Apparatur so geändert werden, daß anstelle der einen Mischkammer ein System von zwei hintereinandergeschalteten Mischkammern verwendet wird, wobei in der ersten Mischkammer durch Zusammenmischen von Entwickler und Ferricyanid das Entwickleroxidationsprodukt erzeugt wird, das dann erst in der zweiten Mischkammer mit dem zu messenden Kuppler zusammengemischt wird. Durch die Meßelektrode wird vorwiegend die Konzentration am Entwickleroxidationsprodukt erfaßt, wobei es sich vermutlich um das Chinondiimin des entsprechenden verwendeten Farentwicklers handelt. Zu den Grundlagen der Redoxmessung sei beispielsweise verwiesen auf J. Eggers "Über die Folgereaktionen bei der Oxidation von p-Amino-N-dialkylanilinen" in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa", Band III, Seite 73 (1961).

Die Kuppler bzw. DIR-Kuppler werden auf die folgende Art und Weise in ein Emulgat überführt, mit welchem die oben beschriebenen Messungen durchgeführt werden:

2 g Kuppler werden in 8 ml eines Lösungsmittelgemisches, bestehend aus einem Teil Dibutylphthalat, drei Teilen Essigester und 0,1 Teilen Sulfobernsteinsäuredi-n-octylester (Mannoxol) gelöst und in 37,5 g 7,5 %iger Gelatine emulgiert. Das Emulgat wird dann 6 min bei ca. 1000 U/min gerührt, wobei es sich auf maximal 60 °C erwärmt und der Essigester anschließend im Wasserstrahlvakuum (200-300 mbar) abgesaugt wird. Im Anschluß wird mit Wasser auf 60 g aufgefüllt. Von dieser Lösung wird der 1 mMol Kuppler entsprechende Teil entnommen und mit 4 gew-%iger wäßriger Gelatinelösung auf 100 g aufgefüllt. Für die Messungen werden jeweils 20 ml Lösung verwendet.

Die im weiteren Verlauf mit k bezeichneten Kupplungsgeschwindigkeitskonstanten beziehen sich auf die mit der oben beschriebenen Methode bestimmten effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{eff} .

Die erfindungsgemäß zu verwendenden DIR-Verbindungen entsprechen insbesondere der Formel

40 $A - (L)_n - B$

worin

A den Rest einer Verbindung, die bei Reaktion mit dem Oxidationsprodukt des Farentwicklers die Gruppe $-(L)_n-B$ in Freiheit setzt, insbesondere den Rest eines Kupplers, der bei Kupplung den Rest $-(L)_n-B$ in Freiheit setzt.

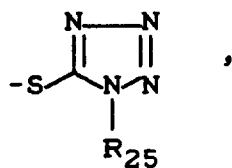
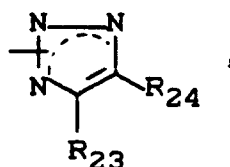
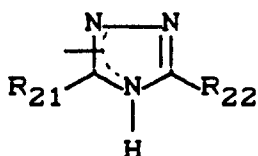
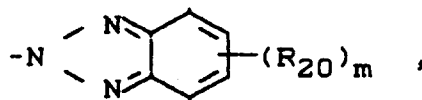
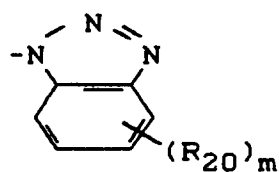
B den Rest eines Entwicklungsinhibitors, der aus der Gruppe $-(L)_n-B$ freigesetzt wird,

L ein zweiwertiges Bindeglied, das nach Lösen der Bindung A-L fähig ist, die Bindung L-B zu lösen und

n 0 oder 1 bedeuten.

50 Bevorzugte Reste B entsprechen folgenden Formeln:

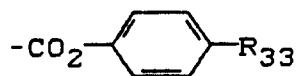
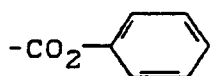
55



wobei

Y O, S oder NR₆ und

R₂₀ H, einen unsubstituierten oder substituierten, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, Halogen, -NHCOR₃₃, -OR₃₃,



oder -COOR₃₃

R₂₁ H, Halogen, einen unsubstituierten oder substituierten, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, -SR₃₃, S-Aryl, -S-Hetaryl,

R₂₂ einen unsubstituierten oder substituierten, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, -SR₃₃, Aryl oder Hetaryl,

R₂₃ Wasserstoff, einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest oder einen Arylrest,

R₂₄ einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, -SR₃₃, -S-(CH₂)_n-COOR₃₄,

R₂₅ einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest oder unsubstituierte oder durch Hydroxy, Amino, Sulfamoyl, Carboxy oder Methoxycarbonyl substituierte Phenylgruppe,

R₂₆ einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, Aryl, Hetaryl, -SR₃₃ oder eine Acylaminogruppe,

R₂₇ H, einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, Aryl, eine Acylaminogruppe oder eine Benzylidenaminogruppe,

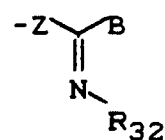
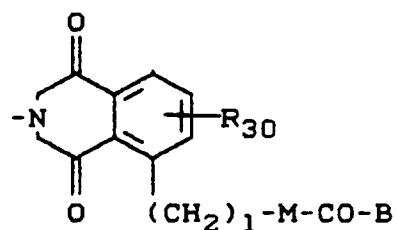
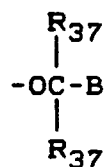
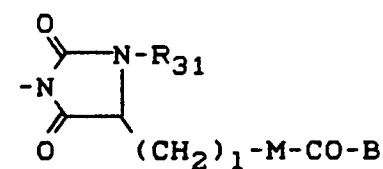
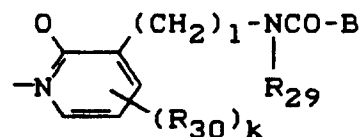
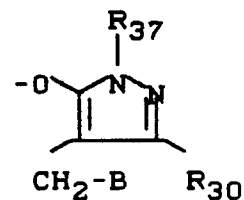
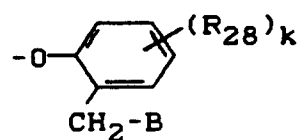
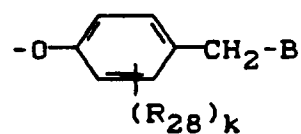
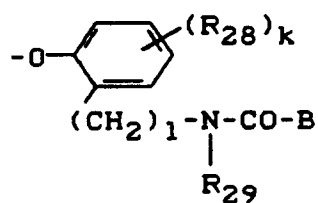
R₃₃ einen substituierten oder unsubstituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest,

R₃₄ einen substituierten oder unsubstituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest oder einen gegebenenfalls substituierten Arylrest

m 1 oder 2 bedeuten und

n 1 bis 4 bedeuten.

Bevorzugte Gruppen -L-B entsprechen den Formeln:



worin

k 1 oder 2

l 0, 1 oder 2,

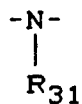
R₂₈ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, Nitro, Cyan, Alkylthio, Acylamino, Sulfamoyl, Alkoxy-carbonylamino oder Amino,

R₂₉ Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Aralkyl,

R₃₀ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aralkyl, Alkoxy, Anilino, Acylamino, Ureido, Cyan, Sulfonamido, Aryl oder Carboxy,

R₃₁ Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl oder Aryl,

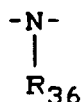
M -O- oder



R₃₂ Alkyl, Aralkyl, Aryl, Acyl, Hetaryl, Acylamino, -OR₃₅ oder -PO(OR₃₅)₂

R₃₅ Alkyl, Aryl oder Hetaryl,
Z -O-, -S- oder

5

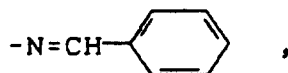


10 R₃₆ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl und
R₃₇ Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeuten.

Besonders bevorzugt haben die Substituenten folgende Bedeutung:

R₂₀ H, CH₃, Cl, Br, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylcarbonylamino, Phenoxy-carbonyl,
R₂₁ C₁-C₁₀-Alkylthio,
15 R₂₂ H, 2-Furyl,
R₂₃ H, C₁-C₄-Alkyl,
R₂₄ C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₈-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy-C₁-C₄-alkylenthio
R₂₅ Gegebenenfalls durch Di-C₁-C₄-Alkylamino substituiertes C₁-C₆-Alkyl, gegebenenfalls durch
20 Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, Methoxycarbonyl, Aminosulfonyl oder Chlorethoxycarbonyl mono- oder di-
substituiertes Phenyl,
R₂₆ C₁-C₆-Alkyl, Amino, 2-Furyl,
R₂₇ H, C₁-C₆-Alkylcarbonylamino, oder

25



R₂₈ NO₂,
30 R₂₉ C₁-C₄-Alkyl,
R₃₀ C₁-C₂₀-Alkyl oder Phenyl,
R₃₁ H, C₁-C₄-Alkyl,
R₃₂ gegebenenfalls durch Chlor substituiertes Phenyl,
R₃₇ Phenyl, Nitrophenyl,
35 Z Sauerstoff.

Das Bindeglied L kann auch durch Reaktion mit dem oxidierten Produkt einer Entwicklersubstanz abgespalten werden. Typische Beispiele für solche Bindeglieder sind in folgenden allgemeinen DIR-Kuppler-Strukturen wiedergegeben.

40

45

50

55



35



45

50

50

55

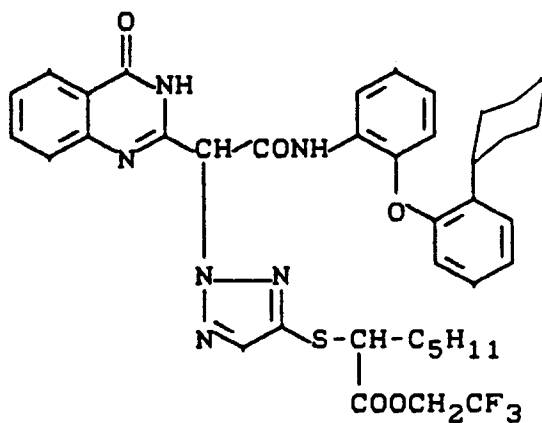
in der

13

L Bindeglied
Dye Farbstoff mit $\lambda_{\max}$ zwischen 510-590 nm
bedeuten.

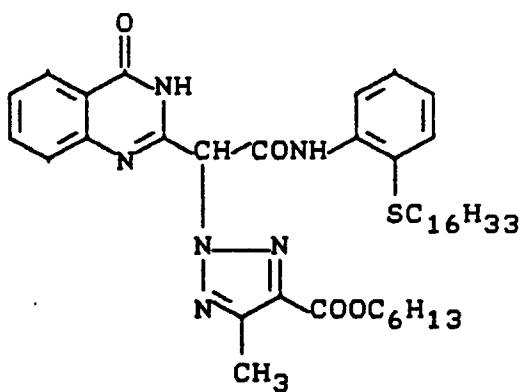
		k
DIR-1	siehe Beispiel 1	4000
DIR-2	siehe Beispiel 1	8000
DIR-3	siehe Beispiel 2	1800
DIR-4	siehe Beispiel 4	160
DIR-5	siehe Beispiel 4	1000
DIR-6	siehe Beispiel 4	3900

DIR-7



1600

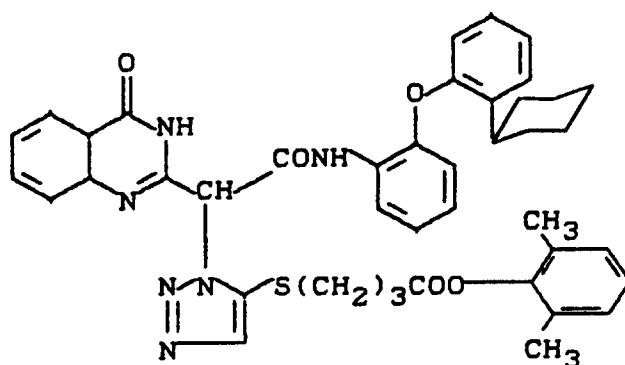
DIR-8



750

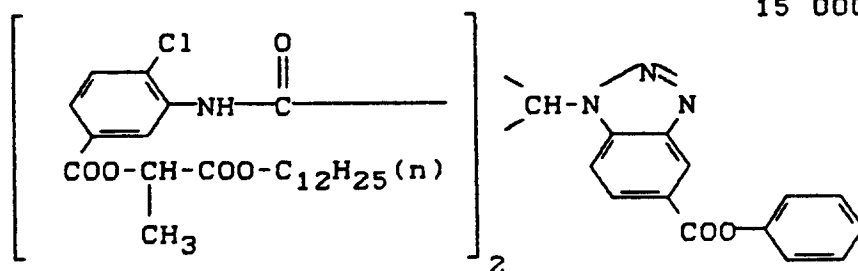
DIR-12

10 000



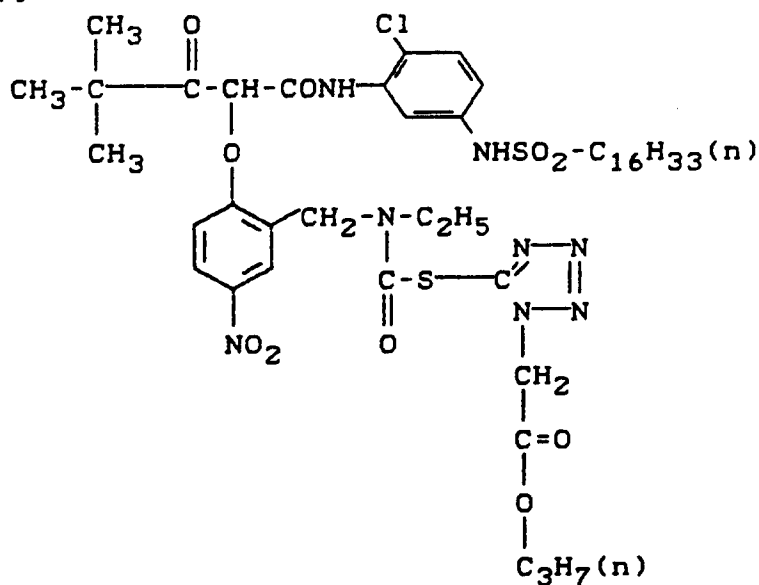
DIR-13

15 000



DIR-14

2 400



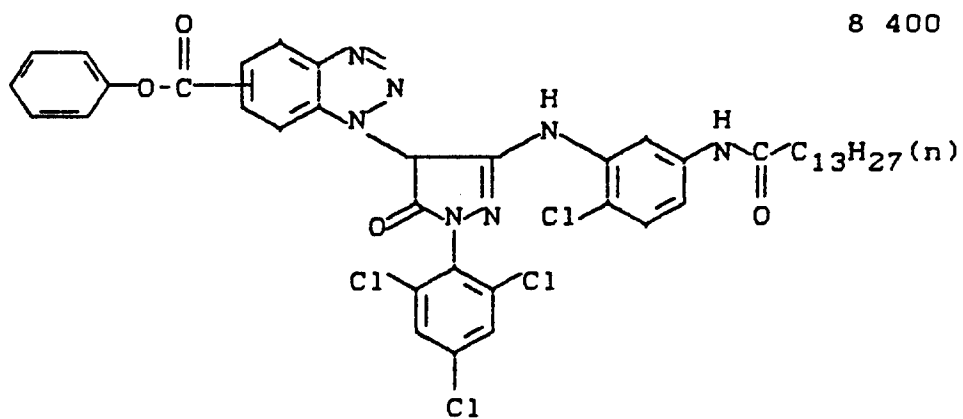
DIR-15

8 400

5

10

15



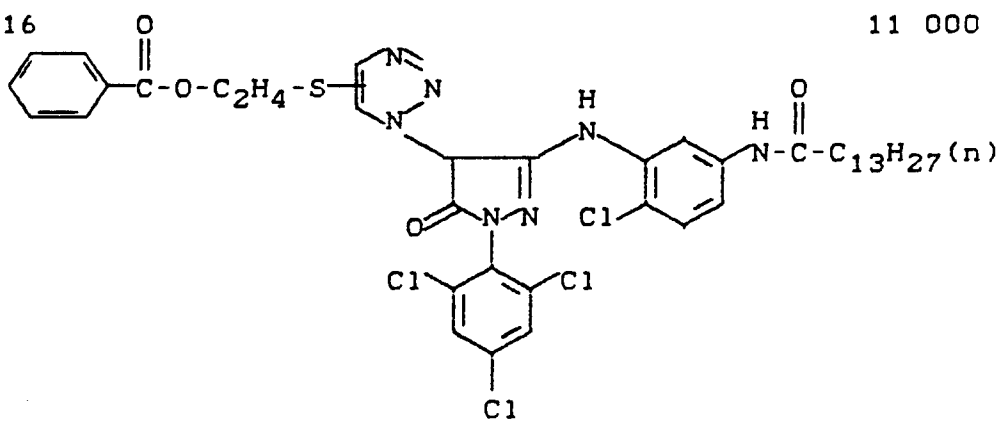
20

25

30

DIR-16

11 000



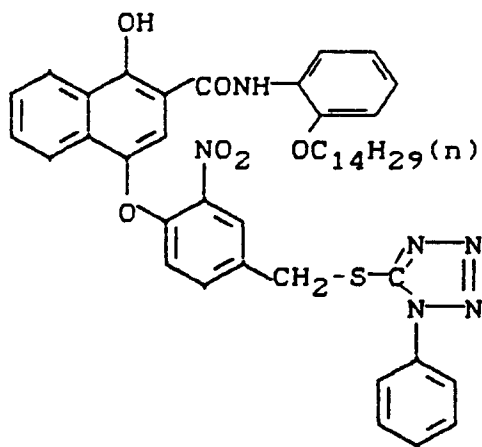
35

40

45

DIR-17

11 000

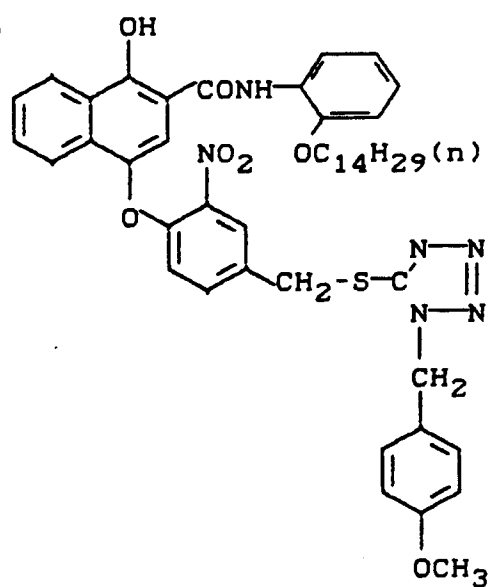


50

55

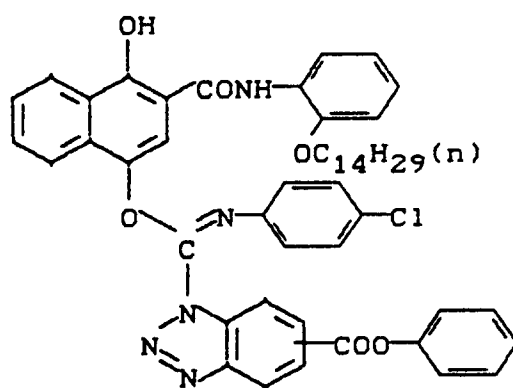
DIR-18

13 000



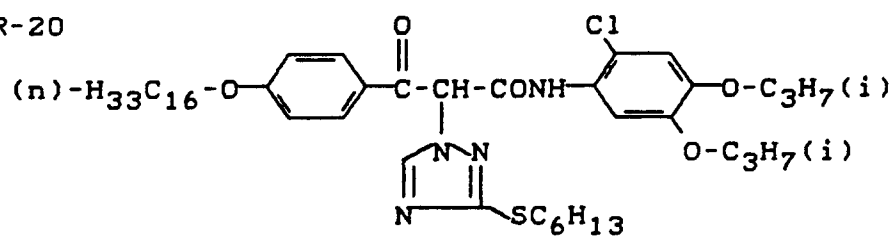
DIR-19

9 000



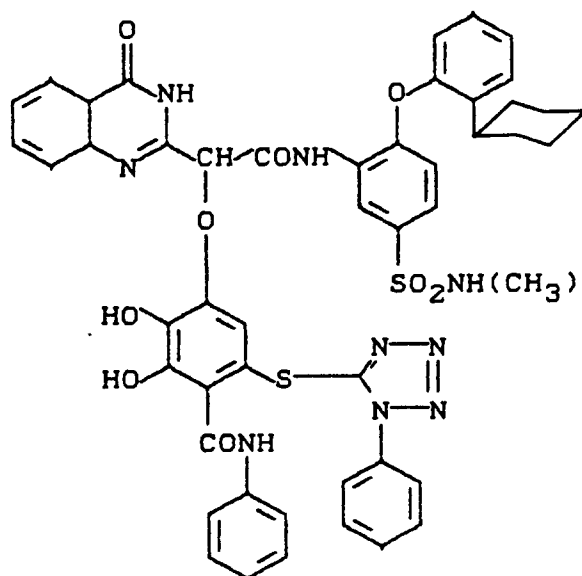
DIR-20

10 000



DIR-21

12 000



Für das erfindungsgemäße Material sind bevorzugt solche DIR-Verbindungen geeignet, deren Inhibitoren eine große Diffusibilität aufweisen.

Eine Methode zur Bestimmung der Diffusibilität der von den DIR-Kupplern abgespaltenen Inhibitoren ist in EP-A-115 302 beschrieben.

Die Diffusibilität D_f wird für die Zwecke der vorliegenden Erfindung nach folgender Vorschrift bestimmt: 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 m². Für den Silberhalogenidauftrag wird die entsprechende Menge AgNO₃ angegeben. Die Silberhalogenidemulsionen sind mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pro 100 g AgNO₃ stabilisiert.

Silberhalogenidemulsion: Silberbromidioididemulsion 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 AgNO₃, 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 AgNO₃

2,63 g AgNO₃

0,38 g Weißkuppler L

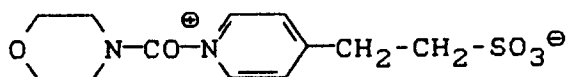
1,17 g Gelatine

Schicht 3: Schutzschicht mit

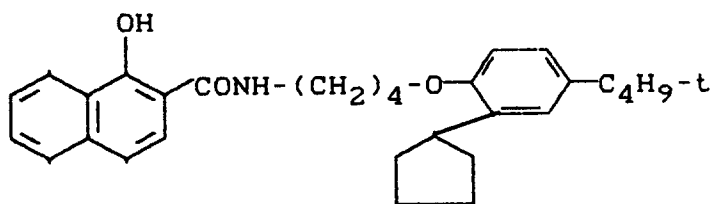
1,33 g Gelatine Schicht 4: Härtungsschicht mit

0,82 g Gelatine

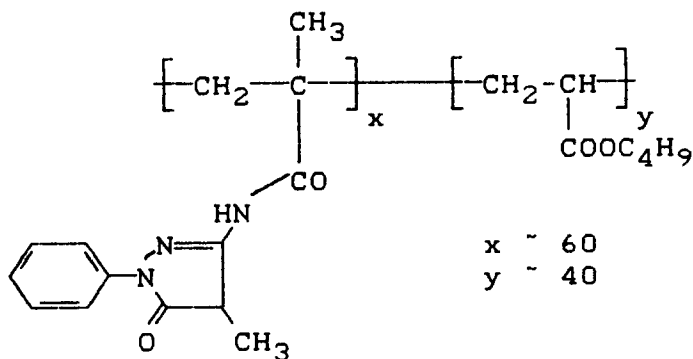
0,54 g Härter der Formel



Blaugrünkuppler K



Weißkuppler L

Testmaterial B

In gleicher Weise wurde auch ein Testmaterial B hergestellt, 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 mit 20 Vol-% 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 20 Vol-% verdünnter Entwickler resultiert.

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

Die resultierenden Blaugründichten werden mit einem Densitometer ausgemessen.

Die Diffusibilität D_f wird nach folgender Gleichung bestimmt:

$$D_f = \frac{(D_{Ao} - D_A) / D_{Ao}}{(D_{Bo} - D_B) / D_{Bo}}$$

worin bedeuten:

D_{Ao} , D_{Bo} Farbdichte der Testmaterialien A bzw. B 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:

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

5

Bevorzugte Inhibitoren haben ein $D_f \geq 0,4$.

Nachfolgend sind erfindungsgemäß zu verwendende Inhibitoren hoher Diffusibilität angegeben, wobei die einsetzbaren DIR-Verbindungen nicht auf diese Inhibitoren beschränkt bleiben sollen.

10

15

20

25

30

35

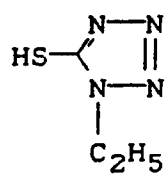
40

45

50

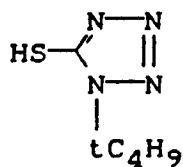
55

INH-1



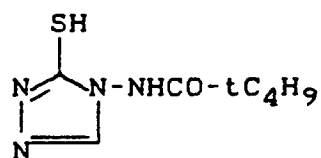
$$D_f = 0,48$$

INH-2



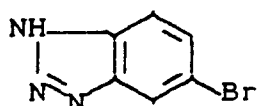
$$D_f = 0,40$$

INH-3



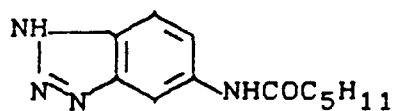
$$D_f = 0,76$$

INH-4



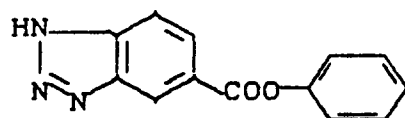
$$D_f = 0,90$$

INH-5



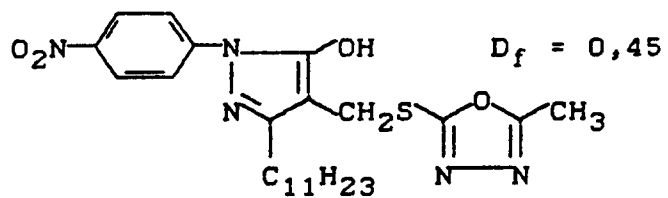
$$D_f = 0,84$$

INH-6



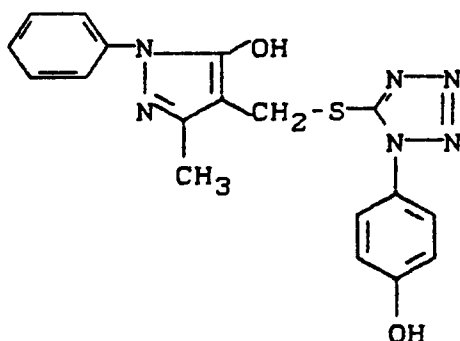
$$D_f = 0,74$$

INH-7

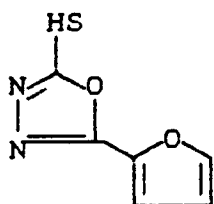


$$D_f = 0,45$$

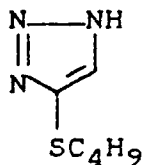
INH-8

 $D_f = 0,59$ 

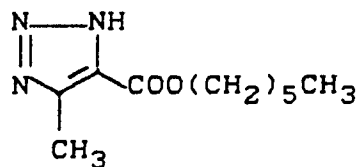
INH-9

 $D_f = 0,54$ 

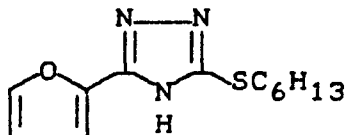
INH-10

 $D_f = 0,67$ 

INH-11

 $D_f = 0,47$ 

INH-12

 $D_f = 0,63$ 

Die erfindungsgemäßen farbfotografischen Silberhalogenidmaterialien werden nach bildmäßiger Belichtung durch Entwickeln, Bleichen und Fixieren verarbeitet.

Geeignete Farbentwicklersubstanzen für das erfindungsgemäße Material sind insbesondere solche vom p-Phenylendiamintyp, z.B. 4-Amino-N,N-diethyl-anilinhydrochlorid; 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-β-(methansulfonamido)ethylanilinsulfathydrat; 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-β-hydroxyethylanilinsulfat; 4-Amino-N-ethyl-N-(2-methoxyethyl)-m-toluidin-di-p-toluolsulfonsäure und N-Ethyl-N-β-hydroxyethyl-p-phenylendiamin. Weiter 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 515 ff.

Der pH-Wert des Farbentwicklers liegt im Bereich von 8 bis 13, bevorzugt von 9 bis 12 und besonders bevorzugt von 9,5 bis 11,5. Die Temperatur liegt im Bereich von 25 bis 50 °C, bevorzugt von 30 bis 50 °C

und besonders bevorzugt 35 bis 45 ° C, um die verkürzte Entwicklungszeit zu unterstützen.

Bevorzugt wird ein Farbentwickler verwendet, der keine oder weniger als 1,0 mg/l Iodid-Ionen enthält. Besonders bevorzugt sind Farbentwickler, die kein oder weniger als 50 mg/l Bromid-Ionen enthalten.

Die Entwicklungszeit beträgt 15 Sekunden bis 150 Sekunden, bevorzugt 20 bis 120 Sekunden und
5 besonders bevorzugt 30 Sekunden bis 90 Sekunden.

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. Fe^{3+} -Salze und Fe^{3+} -Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe usw. Besonders bevorzugt sind Eisen-III-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere von Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und Alanindiessigsäure. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate.

Nachstehend wird die Herstellung einiger Emulsionen (erfindungsgemäß und zum Vergleich) beschrieben. Die Emulsionen 2 bis 4 von Seiten 3 und 4 werden analog erhalten.

15

Emulsion 1 (Core-Shell $\text{AgCl}_{0,7}\text{Br}_{0,3}$ -Emulsion mit AgBr im Kern)

In 9 l einer wäßrigen Lösung, die 350 g Gelatine, 50 g NaCl und 120 g Methionin enthielt, wurden bei
65 ° C und pH 4,4 unter Rühren nach dem Doppeleinlaufverfahren 1000 ml 0,8 molare AgNO_3 -Lösung und
20 1000 ml 0,8 molare KBr-Lösung mit einer Einlaufgeschwindigkeit von jeweils 35 ml/min zugegeben. Anschließend wurden nach dem Doppeleinlaufverfahren 3450 ml 2-molare AgNO_3 -Lösung und 3450 ml 2 molare KBr-Lösung in 16 min zugegeben, wobei die Silber- und Halogenid-Lösung so geregelt wurde, daß die Einlaufgeschwindigkeit 3-fach höher als die Anfangsgeschwindigkeit war. Nach 15 min-Temperaturung bei 65 ° C wurde die Lösung auf 45 ° C eingestellt. Anschließend wurden 6000 ml 3 molare AgNO_3 -
25 Lösung und 6000 ml 3 molare NaCl-Lösung nach dem Doppeleinlaufverfahren in 25 min zugegeben.

Die Emulsion wurde geflockt; gewaschen; mit einer Lösung von 1630 g Gelatine in 8 l Wasser redispersiert und auf pH 6,0 und pAg 8 eingestellt.

Die Emulsion wurde bei 55 ° C mit 5 μmol Natriumthiosulfat/mol Ag, 5 μmol Tetrachlorogoldwasserstoffsäure und 500 μmol Kaliumthiocyanat/mol Ag zu maximaler Empfindlichkeit chemisch gereift.

30 Die Emulsion war homodispers und aus 2 Zonen aufgebaut.

Zone 1 (Kern) aus AgBr (30 Mol-%)

Zone 2 (Hülle) aus AgCl (70 Mol-%).

Die Silberhalogenidkristalle waren würfelförmig. Der häufigste Wert des Durchmessers der volumengleichen Kugel betrug 1,6 μm , wobei 90 % der Kristalle einen Durchmesser > 1,45 μm und < 1,8 μm
35 aufwiesen.

Emulsion 5 (Core-Shell $\text{AgCl}_{0,7}\text{Br}_{0,3}$ -Emulsion mit AgCl in Kern)

In 9 Liter einer wäßrigen Lösung, die 350 g Gelatine, 50 g NaCl und 30 g Methionin enthielten, wurde
40 bei 55 ° C und pH 4,4 unter Rühren nach dem Doppeleinlaufverfahren 1500 ml 1,35 molare AgNO_3 -Lösung und 1500 ml 1,35 molare NaCl-Lösung mit einer Einlaufgeschwindigkeit von jeweils 55 ml/min zugegeben. Anschließend wurde 5400 ml 3 molare AgNO_3 -Lösung und 5400 ml 3 molare NaCl-Lösung im Lauf von 20 min nach dem Doppeleinlaufverfahren zugegeben. Nach 10 min-Temperaturung bei 55 ° C wurden bei dieser Temperatur 2600 ml 3 molare AgNO_3 -Lösung und 2600 ml 3 molare KBr-Lösung mit einer konstanten
45 Einlaufgeschwindigkeit in 10 min zugegeben. Die Emulsion wurde wie im Fall Emulsion 1 geflockt, gewaschen, redispersiert und zu maximaler Empfindlichkeit chemisch gereift.

Die Emulsion war homodispers und aus 2 Zonen aufgebaut.

Zone 1 (Kern) aus AgCl (70 Mol-%)

Zone 2 (Hülle) aus AgBr (30 Mol-%)

50 Die Silberhalogenidkristalle waren würfelförmig. Der häufigste Kugeldurchmesser war 1,56 μm , wobei 90 % der Kristalle einen Durchmesser > 1,50 μm und < 1,74 μm aufwiesen.

Emulsion 6 ($\text{AgCl}_{0,7}\text{Br}_{0,3}$ mit einem von innen nach außen abfallenden Gehalt von AgBr)

55 Es wurde im folgenden eine aus 11-Zonen aufgebaute Silberchloridbromidemulsion nach Doppel- und Dreifacheinlaufverfahren hergestellt, die 30 mol-% AgBr im Kern und 70 Mol-% AgCl, das nicht im Zentrum der Silberhalogenidkristalle vorliegt, enthielt.

Zu 13,5 Liter einer wäßrigen Lösung, die 230 g Gelatine, 0,8 g Kaliumbromid und 20 g Methionin enthält, wurden bei 63 °C und pH 6,3 unter Rühren 1060 ml 0,5 molare AgNO₃-Lösung und 1060 ml 0,5 molare KBr-Lösung nach dem Doppeleinlaufverfahren mit einer Einlaufgeschwindigkeit von jeweils 100 ml/min zugegeben. Nach 20 min Temperierung bei 63 °C war eine homodisperse kubische AgBr-Emulsion entstanden, deren Kristalle eine Kantenlänge von 0,4 µm hatten.

Zu dieser Ausgangsemulsion wurden 770 g Gelatine, 50 g NaCl und 80 g Methionin zugegeben. Anschließend wurden nach dem Dreifacheinlaufverfahren 8000 ml 2 molare AgNO₃-Lösung; 4000 ml 2 molare KBr-Lösung und 4000 ml 2 molare NaCl-Lösung zugegeben, wobei die AgNO₃-Lösung in 45 min in 9 Stufen mit zunehmender Einlaufgeschwindigkeit so geregelt wurde, daß die Endeinlaufgeschwindigkeit 5-fach höher als die Anfangseinlaufgeschwindigkeit. Die Einlaufgeschwindigkeit der KBr-Lösung wurde so geregelt, daß das KBr/AgNO₃-Molverhältnis, entsprechend der Reihenfolge der Einlaufstufe der AgNO₃-Lösung, von 0,9 bis 0,1 in 9 Stufen variiert wurde. Die Einlaufgeschwindigkeit der NaCl-Lösung wurde so geregelt, daß die gesamte Molzahl aus KBr und NaCl gleich der von AgNO₃ war.

Anschließend wurden nach dem Doppeleinlaufverfahren 6820 ml 3 molare AgNO₃-Lösung und 6820 ml 3 molare NaCl-Lösung im Lauf von 15 min zugegeben.

Die Emulsion wurde wie im Fall Emulsion 1 geflockt, gewaschen, redispersiert und zu maximaler Empfindlichkeit chemisch gereift.

Die Emulsion war, von innen nach außen gezählt, folgendermaßen aus 11 Zonen aufgebaut.

Zone	I	aus	AgBr	1,45 Mol-%
	II		Ag Cl _{0,1} Br _{0,9}	2,55 Mol-%
	III		Ag Cl _{0,2} Br _{0,8}	3,82 Mol-%
	IV		Ag Cl _{0,3} Br _{0,7}	5,1 Mol-%
	V		Ag Cl _{0,4} Br _{0,6}	6,37 Mol-%
	VI		Ag Cl _{0,5} Br _{0,5}	7,64 Mol-%
	VII		Ag Cl _{0,6} Br _{0,4}	8,92 Mol-%
	VIII		Ag Cl _{0,7} Br _{0,3}	10,2 Mol-%
	IX		Ag Cl _{0,8} Br _{0,2}	11,45 Mol-%
	X		Ag Cl _{0,9} Br _{0,1}	12,73 Mol-%
	XI		Ag Cl	29,77 Mol-%

Die Silberhalogenidkristalle waren würfelförmig mit abgerundeten Ecken. Der häufigste Kugeldurchmesser war 1,84 µm, wobei 90 % der Kristalle einen Durchmesser > 1,50 µm und < 2,10 µm aufwiesen.

Emulsion 7 (AgCl_{0,7}Br_{0,3} mit homogener Halogenidverteilung; Vergleichsemulsion)

In 9 Liter einer wäßrigen Lösung, die 350 g Gelatine, 50 g NaCl und 60 g Methionin enthielten, wurden bei 55 °C und pH 4,4 unter Rühren nach dem Doppeleinlaufverfahren 1500 ml 1,35 molare AgNO₃-Lösung und 1500 ml 1,35 molare Halogenid-Lösung (70 Mol-% NaCl und 30 Mol-% KBr) mit einer Einlaufgeschwindigkeit von jeweils 55 ml/min zugegeben. Nach 10 Minuten-Temperierung bei 55 °C wurde 8000 ml 3 molare AgNO₃-Lösung und 8000 ml 3 molare Halogenid-Lösung (70 Mol-% NaCl und 30 Mol-% KBr) nach dem Doppeleinlaufverfahren in Lauf von 45 min mit steigender Dosierung so zugegeben, daß die Endeinlaufgeschwindigkeit der Silberionen- und Halogenid-Lösung 4-fach höher als die Anfangseinlaufgeschwindigkeit war. Die Emulsion wurde geflockt, gewaschen, mit einer Lösung von 1630 g Gelatine in 8 l H₂O redispersiert, auf pH 6,0 und pAg 8 eingestellt.

Die Emulsion wurde wie im Fall der Emulsion 1 geflockt, gewaschen, redispersiert und zu maximaler Empfindlichkeit chemisch gereift.

Die Emulsion war homodispers und homogen aus 70 Mol-% AgCl und 30 Mol-% AgBr aufgebaut. Die Silberhalogenidkristalle waren würfelförmig. Der häufigste Kugeldurchmesser betrug 1,8 µm, wobei 90 % der Kristalle einen Durchmesser > 1,75 µm und < 1,85 µm aufwiesen.

Beispiele

Beispiel 1

Auf einer transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat wurde folgende Schichten in der hier angegebenen Reihenfolge aufgetragen (Mengenangaben pro m²):

Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO_3 angegeben.

Alle Silberhalogenidemulsionen dieses Materials waren mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pro 100 g AgNO_3 stabilisiert.

5 Schichtaufbau 1A

1. Schicht (Grünempfindliche Schicht)
2,50 g AgNO_3 der spektral grün sensibilisierten Emulsion 7
1,13 g Gelatine
0,62 g Purpurkuppler M1
0,62 g Trikresylphosphat
2. Schicht (Schutz- und Härtungsschicht)
1,14 g Gelatine
0,40 g Härtungsmittel

10

15

Schichtaufbau 1B

wie Schichtaufbau 1A, jedoch in der 1. Schicht zusätzlich 0,054 g DIR-1

20 Schichtaufbau 1C

wie Schichtaufbau 1A, jedoch in der 1. Schicht zusätzlich 0,051 g DIR-2

Schichtaufbau 1D

25

wie Schichtaufbau 1A, jedoch 2,5 g AgNO_3 der grün sensibilisierten Emulsion 5 statt 2,5 g AgNO_3 der Emulsion 7

Schichtaufbau 1E

30

wie Schichtaufbau 1B, jedoch mit 2,5 g AgNO_3 der grün sensibilisierten Emulsion 5 statt 2,5 g AgNO_3 der Emulsion 7.

Schichtaufbau 1F

35

wie Schichtaufbau 1C, jedoch mit 2,5 g AgNO_3 der grünsensibilisierten Emulsion 5 statt 2,5 g AgNO_3 der Emulsion 7.

Schichtaufbau 1G

40

wie Schichtaufbau 1A, jedoch mit 2,5 g AgNO_3 der grün sensibilisierten Emulsion 1 statt 2,5 g AgNO_3 der Emulsion 7.

Schichtaufbau 1H

45

wie Schichtaufbau 1B, jedoch mit 2,5 g AgNO_3 der grün sensibilisierten Emulsion 1 statt 2,5 g AgNO_3 der Emulsion 7.

Schichtaufbau 1I

50

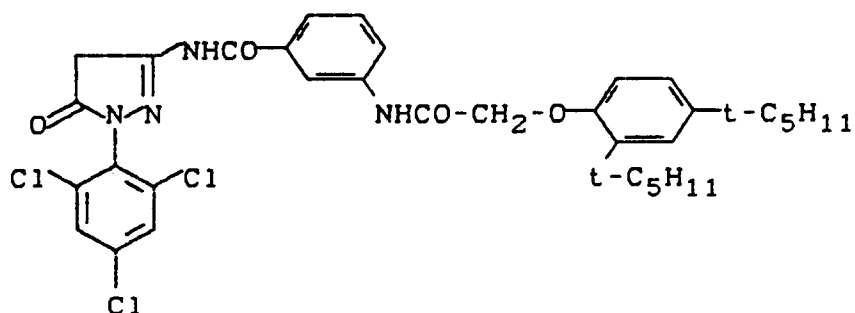
wie Schichtaufbau 1C, jedoch mit 2,5 g AgNO_3 der grün sensibilisierten Emulsion 1 statt 2,5 g AgNO_3 der Emulsion 7.

Schichtaufbau 1H und 1I sind erfindungsgemäß

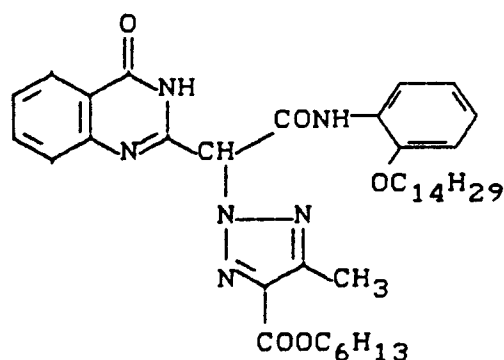
55

Im Beispiel 1 verwendete Verbindungen:

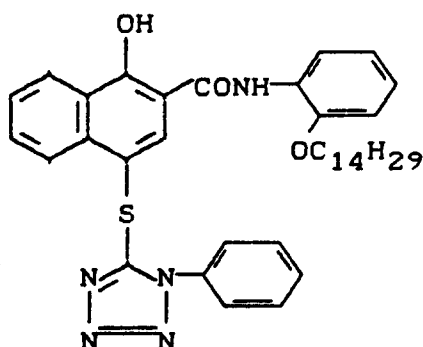
M1



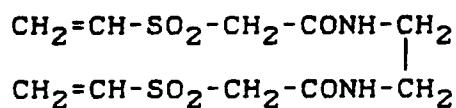
DIR 1



DIR 2



Härtungsmittel



An diesen neun Schichtaufbauten 1A bis 1I wurde der durch Verwendung von DIR-Kupplern erzeugte Rückgang der Gradation als normierte Inhibierung I bestimmt. Es ist

$$I = \frac{\gamma \text{ ohne DIR} - \gamma \text{ mit DIR}}{\gamma \text{ ohne DIR}}$$

Zur Erzielung hoher Schärfe durch Kanteneffekte sind große Inhibierungen nötig. Andererseits ist ein Rückgang der Empfindlichkeit bei Einsatz von DIR-Kupplern unerwünscht. Die Größe der "Kanten-Effekte" wurde nach T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4. Aufl. Macmillan Publ. Co. Inc. New York, London (1977) S. 609-614 mittels Röntgenbestrahlung bestimmt: Auf je eine Probe der Schichtaufbau-

ten 1 A bis 1 I wurde jeweils mit gleicher Röntgendosis sowohl ein Makrofeld als auch ein 30 µm breiter Spalt aufbelichtet. Danach wurden die Proben nach dem aus "The British Journal of Photography", 1974, Seiten 597 und 598 bekannten Color-Negativ-Verfahren verarbeitet. Die an diesen Proben gemessenen Dichtedifferenz zwischen Spalt (= Mikrodichte) und dem Makrofeld (= Makrodichte) bei derjenigen Röntgendosis, welche die Makrodichte 0,8 über Schleier ergibt, dient in Tabelle 1 als Maß für die Größe des Kanten-Effekts.

Hohe Kanteneffekte sind für eine gute Detailwiedergabe erforderlich.

In Tabelle 1 sind die Werte für den Empfindlichkeitsrückgang ΔE durch Verwendung von DIR-Kupplern im Vergleich zur Probe ohne DIR-Kuppler, die Inhibierung I und den Kanteneffekt K wiedergegeben.

Tabelle 1

Schichtaufbau	ΔE (DIN)	I	K
1A Vergleich	-	-	0,02
1B "	6,8	3	0,04
1C "	4,3	10	0,12
1D "	-	-	0,01
1E "	3,6	9	0,12
1F "	1,4	12	0,16
1G "	-	-	0,02
1H Erfindung	3,0	33	0,40
1J Erfindung	3,6	66	0,35

Beispiel 2

Schichtaufbau 2A

1. Schicht (Rotempfindliche Schicht)
3,80 g AgNO₃ der spektral rot sensibilisierten Emulsion 7
2,66 g Gelatine
0,95 g Blaugrünekuppler C 1
0,95 g Trikresylphosphat
2. Schicht (Trennschicht)
1,50 g Gelatine
0,80 g Weißkuppler W1
3. Schicht (Grünempfindliche Schicht)
3,80 g AgNO₃ der spektral grün sensibilisierten Emulsion 7
2,85 g Gelatine
0,95 g Purpurkuppler M1
0,95 g Trikresylphosphat
4. Schicht (Schutz- und Härtungsschicht)
1,14 g Gelatine
0,52 g Härtungsmittel

Schichtaufbau 2B

wie Schichtaufbau 2A, jedoch in der 1. Schicht 3,8 g AgNO₃ der rot sensibilisierten Emulsion 1 statt 3,8 g AgNO₃ der Emulsion 7 und in der 3. Schicht 3,8 g AgNO₃ der grün sensibilisierten Emulsion 1 statt 3,8 g AgNO₃ der Emulsion 7.

Schichtaufbau 2C

wie Schichtaufbau 2A, jedoch zusätzlich in der 1. und 3. Schicht je 0,054 g DIR-1

Schichtaufbau 2D

wie Schichtaufbau 2B, jedoch zusätzlich in der 1. und 3. Schicht je 0,054 g DIR-1

5 Schichtaufbau 2E

wie Schichtaufbau 2A, jedoch zusätzlich in der 1. und 3. Schicht je 0,055 g DIR-3

Schichtaufbau 2F

10

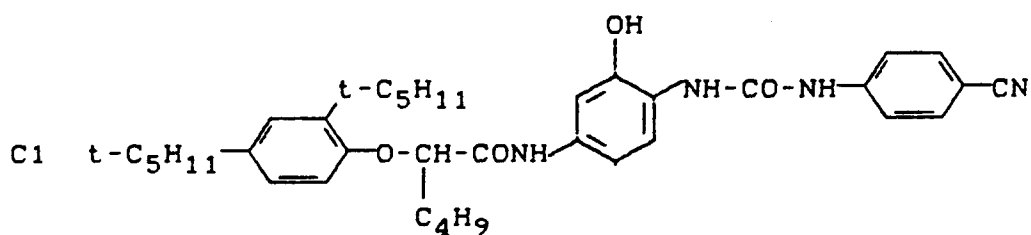
wie Schichtaufbau 2B, jedoch zusätzlich in der 1. und 3. Schicht je 0,055 g DIR-3

Schichtaufbau 2D ist erfindungsgemäß

15

In Beispiel 2 erstmals verwendete Verbindungen:

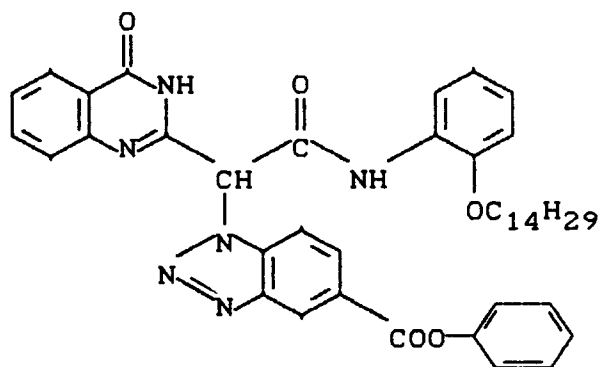
20



25

30

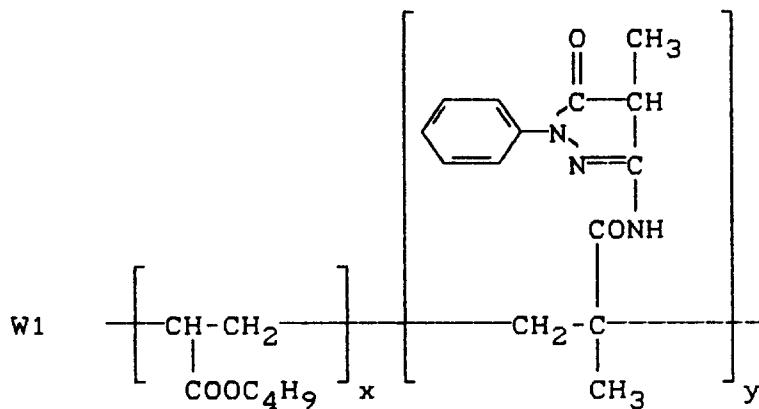
DIR 3



35

40

45



mittlere
Molmasse:
5 000 (gel-
chromatogra-
phisch
bestimmt).

50

55

x = 40 % y = 60 %

Auch der die Farbqualität verbessernde Interimage-Effekt (IIE) von Blaugrün und Purpur wird durch die erfindungsgemäße Kombination (2 D) erhöht. Als Interimage-Effekt ist in Tabelle 2 eingetragen, um wieviel Prozent Purpurgradation und Blaugrüngradation bei Grünbelichtung bzw. Rotbelichtung größer ist als bei Weißbelichtung an derjenigen Stelle der Farbdichtekurve, wo die bei Weißbelichtung erhaltene Farbdichte 1,0 über Schleier beträgt.

In Tabelle 2 sind die Werte für Kanteneffekt und Interimage-Effekt wiedergegeben.

Tabelle 2

Schichtaufbau	Kanteneffekt bei Makrodichte 1,0 über Schleier		IIE	
	Purpur	Blaugrün	Purpur	Blaugrün
2A	-4	-5	0	4
2B	-3	0	2	4
2C	14	20	10	15
2D	56	40	35	78
2E	-3	4	3	4
2F	10	12	5	12

Beispiel 3

Schichtaufbau 3A

1. Schicht (Rotempfindliche Schicht)
3,80 g AgNO₃ der spektral rot sensibilisierten Emulsion 1
2,70 g Gelatine
2. Schicht (Trennschicht)
1,5 g Gelatine
0,80 g Weißkuppler W1
3. Schicht (Grünempfindliche Schicht)
3,5 g AgNO₃ der spektral grün sensibilisierten Emulsion 1
2,6 g Gelatine
0,95 g Purpurkuppler M1
0,95 g Trikresylphosphat
4. Schicht (Trennschicht)
1,50 g Gelatine
0,80 g Weißkuppler W1
5. Schicht (Gelbfilterschicht)
0,36 g Gelatine
0,09 g gelbes kolloidales Silbersol
6. Schicht (Blauempfindliche Schicht)
3,8 g AgNO₃ der spektral blau sensibilisierten Emulsion 1
2,6 g Gelatine,
1,0 g Gelbkuppler Y1
1,0 g Trikresylphosphat
7. Schicht (Schutzschicht)
1,50 g Gelatine
8. Schicht (Härtungsschicht)
1,14 g Gelatine
0,75 g Härtungsmittel

Schichtaufbau 3B

wie Schichtaufbau 3A, jedoch

in der 1. Schicht zusätzlich 53 mg DIR-1,

5 in der 3. Schicht zusätzlich 49 mg DIR-1 und

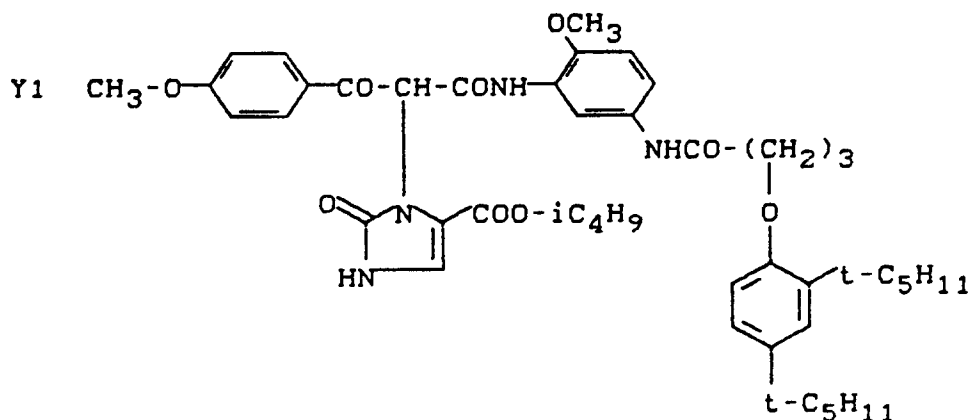
in der 6. Schicht zusätzlich 55 mg DIR-1.

In Beispiel 3 erstmals verwendete Substanzen

10

15

20



25 Auf die Proben werde ein Graukeil aufgelegt. Die Verarbeitung erfolgte entsprechend Tabellen 3 und 4.

Tabelle 3

30

35

Verarbeitungsschritt	Zeitdauer	Temperatur	Tankvolumen	Regenerierquote ^{*)}
Farbentwicklung	60 s	38 °C	4 l	390 ml
Bleichfixierung	60 s	38 °C	4 l	580 ml
Erste Wässerung	15 s	38 °C	2 l	Überlauf der 2. Wässerung
Zweite Wässerung	15 s	38 °C	2 l	390 ml
Trocknung	30 s	65 °C		

^{*)} ml pro m² durchgesetztem Material

40

45

50

Farbentwickler		
	Stammlösung	Regenerierlösung
Wasser	900 ml	900 ml
Kaliumchlorid	1,0 g	1,0 g
Kaliumcarbonat	34,6 g	38,0 g
Natriumhydrogencarbonat	1,8 g	2,0 g
Ethylendiamin-N,N,N,N-tetramethylen-phosphonsäure	1,0 g	1,2 g
Triethylendiamin	5,3 g	6,0 g
Diethylhydroxylamin	4,2 g	5,5 g
3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-β-hydroxyethyl-aniliniumsulfat (CD 4)	4,6 g	7,5 g
Kaliumhydroxid zur Einstellung von	pH 10,05	pH 10,05
mit Wasser auffüllen auf	1 l	1 l

55

Bleichfixierbad	
	Stamm- und Regenerierlösung
Eisen-ammonium-ethylendiamintetraacetat-dihydrat	90,0 g
Dinatrium-ethylendiamintetraacetat	10,0 g
Natriumsulfit	12,0 g
Ammoniumthiosulfatlösung (wässrig, 70 Gew.-%)	260,0 ml
2-Mercapto-5-amino-thiadiazol	0,01 mol
Essigsäure (98 Gew.-% zur Einstellung von	pH 5,5
mit Wasser auffüllen auf	1,0 l

Tabelle 4

Verarbeitungsschritt	Zeitdauer	Temperatur	Tankvolumen	Regenerierquote ^{*)}
Farbentwicklung	30 s	42 ° C	4 l	390 ml
Bleichfixierung	30 s	42 ° C	4 l	580 ml
Erste Wässerung	10 s	42 ° C	2 l	Überlauf der 2. Wässerung
Zweite Wässerung	10 s	42 ° C	2 l	390 ml
Trocknung	30 s	65 ° C		

^{*)} ml pro m² durchgesetztem Material

Farbentwickler		
	Stammlösung	Regenerierlösung
Wasser	900 ml	900 ml
Kaliumchlorid	2,0 g	2,0 g
Kaliumcarbonat	34,6 g	38,0 g
Natriumhydrogencarbonat	1,0 g	1,5 g
Ethylendiamin-N,N,N,N-tetramethylen-phosphonsäure	2,0 g	2,4 g
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	5,3 g	6,0 g
Diethylhydroxylamin	4,2 g	5,5 g
3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-β-hydroxyethyl-aniliniumsulfat	6,0 g	8,0 g
Kaliumhydroxid zur Einstellung von	pH 10,2	pH 10,3
mit Wasser auffüllen auf	1000 ml	1000 ml

Bleichfixierbad		
	Stammlösung	Regenerierlösung
Wasser	600 ml	600 ml
Eisenammonium-ethylendiamintetraacetat-dihydrat	90 g	100 g
Dinatrium-ethylendiamintetraacetat	10 g	10 g
Ammoniumsulfit	10 g	12 g
Ammoniumthiosulfatlösung (wässrig, 70 Gew.-%)	260 ml	270 ml
2-Mercapto-5-amino-thiadiazol	0,01 mol	0,015 mol
Essigsäure zur Einstellung von	pH 5,5	pH 5,0
mit Wasser auffüllen auf	1 l	1 l

Der Kanteneffekt K wurde bei Makro-Dichte 1,0 über Schleier bestimmt.

	I			K			IIE		
	gb	pp	bg	gb	pp	bg	gb	pp	bg
Prozeß nach Tabelle 3	34	50	45	42	53	70	10	36	39
Prozeß nach Tabelle 4	31	45	50	40	55	75	12	34	40

Beispiel 4

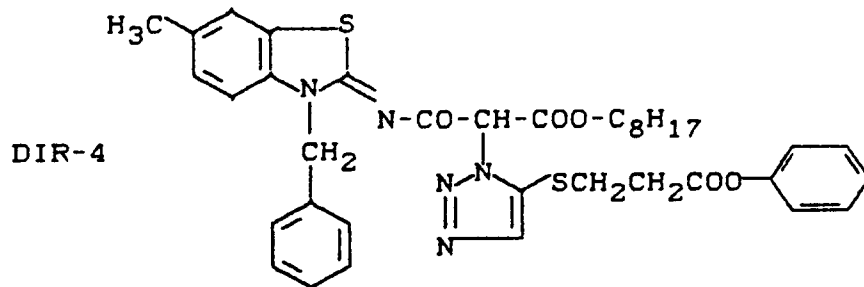
Schichtaufbau 4A

1. Schicht (Grünempfindliche Schicht)
 1,50 g AgNO₃ der spektral grün sensibilisierten Emulsion 1
 1,13 g Gelatine
 0,62 g Purpurkuppler M1
 0,62 g Trikresylphosphat
2. Schicht (Schutz- und Härtungsschicht)
 1,14 g Gelatine
 0,40 g Härtungsmittel

Schichtaufbeuten 4B bis 4G

Wie Schichtaufbau 4A, jedoch zusätzlich in der 1. Schicht 2 mmol der DIR-Verbindungen DIR-1, DIR-2, DIR-3, DIR-4, DIR-5 bzw. DIR-6.

In Beispiel 4 erstmals verwendete Verbindungen:



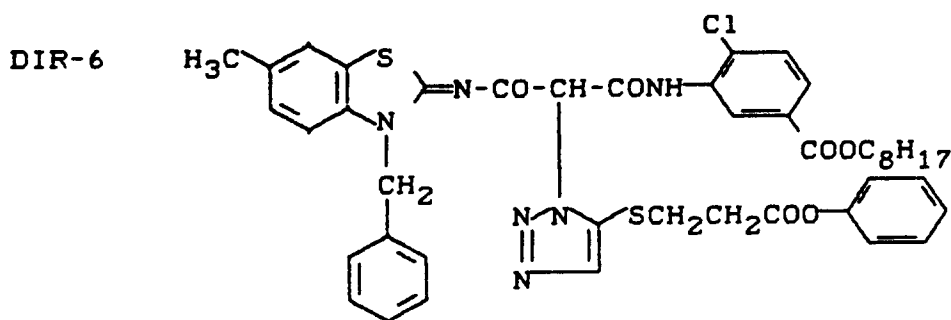
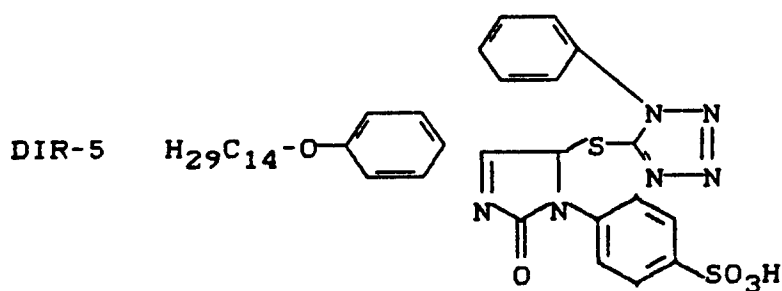


Tabelle 5 gibt die gemessenen Inhibierungen I wieder:

Tabelle 5

Schichtaufbau	DIR-Verbindung	k [l/mol.s]	I
4 A	-	-	-
4 B Erfindung	DIR-1	4000	57
4 C Erfindung	DIR-2	8000	57
4 D Vergleich	DIR-3	1800	10
4 E Vergleich	DIR-4	160	7
4 F Vergleich	DIR-5	1000	17
4 G Erfindung	DIR-6	3900	45

Patentansprüche

- Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit wenigstens einer wenigstens einen Farbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, deren Silberhalogenidkörner 40 bis 90 Mol-% AgCl und mindestens zwei Zonen unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung enthalten, wovon die äußere Zone einen mindestens 10 Mol-% höheren Chloridgehalt aufweist als die innere Zone, und der eine DIR-Verbindung zugeordnet ist, deren Reaktion mit dem oxidierten Farentwickler eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k > 2000 \text{ [l/mol} \cdot \text{s]}$ hat.
- Farbfotografisches Silberhalogenid-Material nach Anspruch 1, bei dem die Silberhalogenidkörner AgBrCl-Körner sind.
- Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, bei dem die Silberhalogenidemulsion monodispers ist, wobei wenigstens 70 % der Emulsionskörner einen Durchmesser der volumengleichen Kugel aufweisen, der zwischen dem 0,8 fachen und dem 1,9-fachen des häufigsten Kugeldurchmessers liegt.
- Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1 mit wenigstens einer rotempfindlichen, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens einer

grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, bei dem wenigstens eine Silberhalogenidemulsionsschicht eine Silberhalogenidemulsion und eine DIR-Verbindung nach Anspruch 1 aufweist.

5

5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 4, wobei wenigstens eine rotempfindliche, wenigstens eine grünempfindliche und wenigstens eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht eine Silberhalogenidemulsion und einen DIR-Kuppler gemäß Anspruch 1 enthält.

10

6. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k der DIR-Verbindung $> 5 \cdot 10^3$ [l/mol . s] ist.

7. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Inhibitoren der DIR-Verbindungen eine Diffusibilität von $\geq 0,4$ aufweisen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 6620

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	EP-A-0 345 553 (AGFA-GEVAERT) * Seite 23, Zeile 10 - Zeile 25 * * Seite 36, Zeile 1 - Zeile 25; Anspruch 1; Tabelle 1 * ---	
A	EP-A-0 154 921 (AGFA-GEVAERT) -----	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 20 JANUAR 1993	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		

KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)

G03C7/30

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)

G03C