

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 546 416 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92120432.7**

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 7/30**

(22) Anmeldetag: **30.11.92**

(30) Priorität: **12.12.91 DE 4140946**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.06.93 Patentblatt 93/24

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

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

W-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: **Schmuck, Arno, Dr,**
Marktstrasse 7
W-5653 Leichlingen(DE)
Erfinder: **Sobel, Johannes, Dr.**
Willi-Baumeister-Strasse 9
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Vetter, Hans, Dr.**
Gerstenkamp 19
W-5000 Köln 80(DE)
Erfinder: **Helling, Günter**
In der Hildscheid 16
W-5068 Odenthal-Glöbusch(DE)

(54) **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

(57) Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, das auf einem Träger wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine grünempfindliche, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens eine rotempfindliche, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht sowie Zwischenschichten zwischen den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung enthält, zeichnet sich durch besondere Farbreinheit aus, wenn die zwischen einer rotempfindlichen und einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht befindliche Zwischenschicht wenigstens einen EOP-Fänger in einer Menge von 0,06 bis 0,6 mMol/m² und wenigstens einen Weißkuppler in einer Menge von 0,01 bis 0,08 mMol/m² enthält.

EP 0 546 416 A1

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einer verbesserten Farbtrennung, verbesserter Dunkel- und Lichtstabilität nach Belichtung und Verarbeitung.

Bei der Entwicklung farbfotografischer Aufzeichnungsmaterialien entsteht an den belichteten Stellen das Oxidationsprodukt des Entwicklers (EOP), das in der gleichen Schicht mit dem dort vorhandenen Kuppler zum gewünschten Farbstoff kuppelt (üblicherweise je nach Schicht Gelb, Purpur oder Blaugrün). Das EOP hat aber auch die Neigung, in die Nachbarschichten zu diffundieren, was zu Farbverfälschungen führt, wenn es dort auf andere Farbkuppler trifft.

Um dies zu verhindern, werden zwischen die lichtempfindlichen, kupplerhaltigen Silberhalogenidgelatineschichten unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung Zwischenschichten aus Gelatine gegossen. Die Wirkung der Zwischenschichten wird üblicherweise durch den Zusatz sogenannter EOP-Fänger oder Scavenger gesteigert, worunter man Verbindungen versteht, die das EOP reduzieren und selbst oxidiert werden. Meistens handelt es sich hierbei um dialkylsubstituierte Hydrochinone, z.B. 2,5-Dioctylhydrochinon, deren Alkylreste eine Diffusion in andere Schichten des Materials verhindern sollen und deren OH-Gruppen vom EOP oxidiert werden, während aus dem EOP wieder die Entwicklersubstanz entsteht, die mit dem übrigen Entwickler im Laufe des Verarbeitungsprozesses ausgewässert wird.

Die Menge an EOP-Fänger, die eingesetzt werden kann, ist begrenzt, da sonst erheblich dickere Zwischenschichten als gewünscht gegossen werden müßten, was nachteilige Auswirkungen auf schichtmechanische Eigenschaften, nachteilige Auswirkungen auf die Entwicklungskinetik der untersten Farbschicht und wegen der vermehrten Lichtstreuung auch auf die Schärfe des Materials hätte.

Infolgedessen ist die Farbtrennung bei Materialien mit guter Entwicklungskinetik, trotz des Einsatzes von EOP-Fängern in den Zwischenschichten, nicht ausreichend, insbesondere dann, wenn es sich um schnell entwickelbare farbfotografische Silberhalogenidmaterialien handelt. Solche sind beispielsweise Colornegativfilm, Colornegativpapier und Displaymaterial auf der Basis hochchloridhaltiger Silberhalogenidemulsionen, mit denen gegenüber den früher üblichen hochbromidhaltigen Silberhalogenidemulsionen wesentlich kürzere Entwicklungszeiten und damit ein schnellerer Anfall hoher EOP-Konzentrationen erreicht wird. Auch hochbromidhaltige Silberhalogenidemulsionen können Farbwiedergabeprobleme aufwerfen, wenn entsprechend aktivere Entwicklerlösungen eingesetzt werden, die zu kürzeren Entwicklungszeiten führen.

Aufgabe der Erfindung war daher, ein farbfotografisches Material bereitzustellen, das ohne Einbuße an Schärfe oder anderen erforderlichen fotografischen Eigenschaften eine bessere Farbtrennung aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in der Zwischenschicht zwischen einer rot- und der grünsensibilisierten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht eine Kombination aus EOP-Fänger in bestimmten Mengen und Weißkuppler in bestimmten Mengen eingesetzt wird.

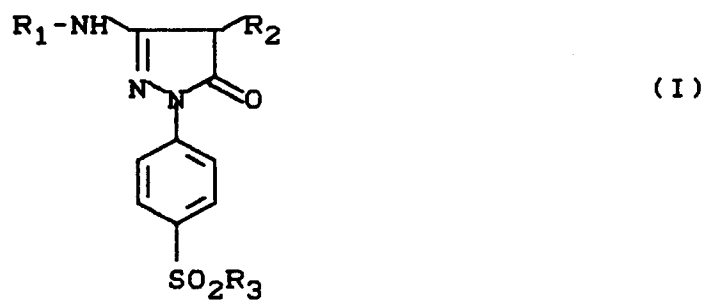
Unter Weißkuppler sind solche Verbindungen zu verstehen, die mit dem EOP im Sinne einer Additionsreaktion zu einem Produkt reagieren, das im sichtbaren Bereich des Spektrums nicht absorbiert, demnach farblos ist.

Überraschenderweise kommt man bei Anwendung der erfindungsgemäßen Kombination mit sehr geringen Mengen der beiden Kombinationspartner aus, wodurch die Schichtdicke der Zwischenschicht durch Einsparung von Gelatine verringert werden kann. Der EOP-Fänger allein eingesetzt müßte in wesentlich größeren Mengen eingesetzt werden, um eine vergleichbare Farbtrennung zu erzielen. Mit der erfindungsgemäßen Kombination werden überraschende Vorteile bei der Dunkel- und Lichtstabilität nach Belichtung und Verarbeitung erzielt. EOP-Fänger und Weißkuppler allein zeigen diese Vorteile nicht.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, das auf einem Träger wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine grünempfindliche, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens eine rotempfindliche, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht sowie nicht-lichtempfindliche Zwischenschichten zwischen den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die zwischen einer rotempfindlichen und einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht befindliche Zwischenschicht mindestens einen EOP-Fänger in einer Gesamt-EOP-Fänger-Menge von 0,06 bis 0,6 mMol/m² und mindestens einen Weißkuppler in einer Gesamt-Weißkuppler-Menge von 0,01 bis 0,8 mMol/m² enthält.

Als EOP-Fänger in der angegebenen Menge sind auch Mischungen von 2 oder mehr EOP-Fängern, die zusammen die geforderte Mengenbeziehung erfüllen, zu verstehen. Gleiches gilt für Weißkuppler.

Bevorzugte Weißkuppler entsprechen der Formel (I)



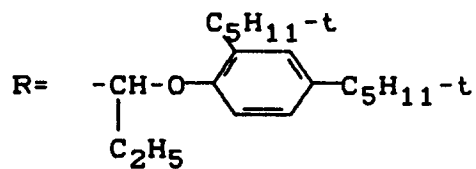
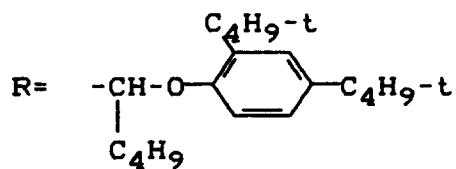
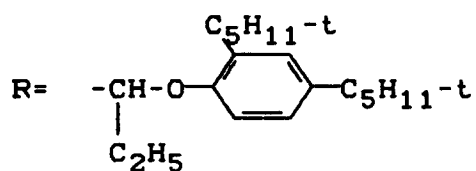
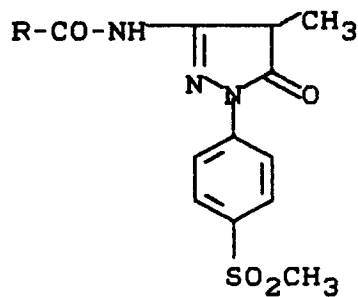
worin

R₁ einen Alkylrest mit Ballastfunktion,

R₂ C₁-C₆-Alkyl und

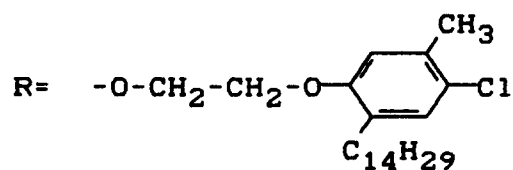
R₃ C₁-C₃-Alkyl bedeuten.

Beispiele solcher Weißkuppler sind:

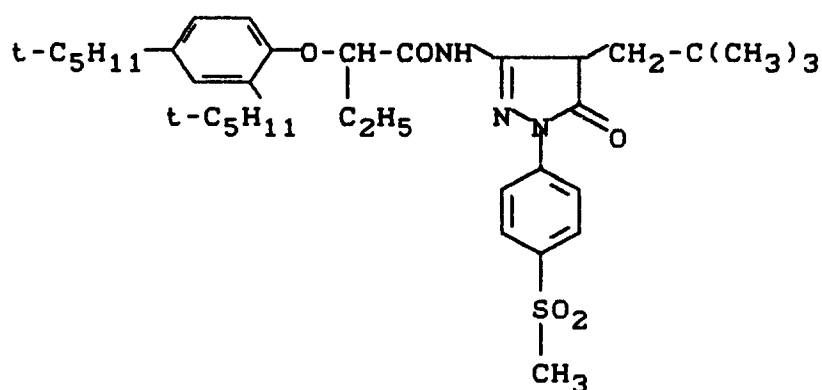


W-4 R = -OC₁₄H₂₉

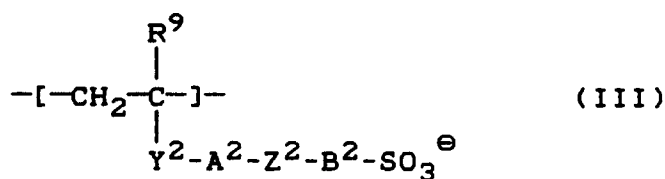
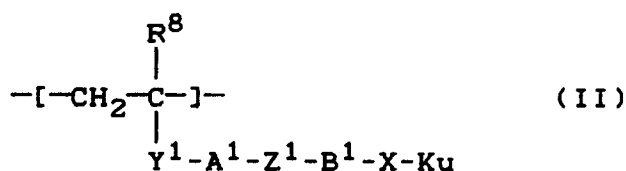
W-5

W-6 R = -C₁₃H₂₇

W-7



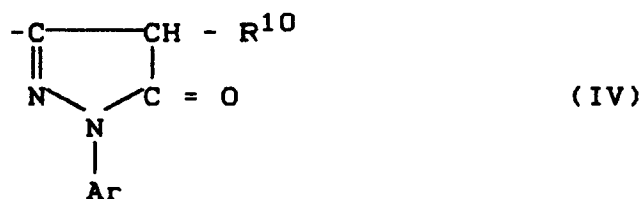
Weißkuppler können in einer bevorzugten Ausführungsform auch als polymere Weißkuppler eingesetzt werden. Bevorzugte polymere Weißkuppler weisen wiederkehrende Einheiten II und III auf:



worin

- R⁸, R⁹ gleich oder verschieden: Wasserstoff, Alkyl mit 1-4 C-Atomen, Halogen, insbesondere Cl,
Y¹, Y² gleich oder verschieden: zweiwertige funktionelle Gruppe, insbesondere -CONH-, -NHCONH-,
-NHCOO- oder eine chemische Bindung,
A¹, A² gleich oder verschieden: ein zweiwertiges organisches Bindeglied, insbesondere einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Äthyl- oder Arylrest oder eine chemische Bindung,
Z¹, Z² gleich oder verschieden: eine zweiwertige funktionelle Gruppe, insbesondere -O-, -S-, -SO-,
SO₂-, -CONH-, -COO- oder eine chemische Bindung,
B¹, B² gleich oder verschieden: ein zweiwertiges organisches Bindeglied, insbesondere einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest oder eine chemische Bindung,
X: eine zweiwertige organische Gruppe, insbesondere -CONH-, -NHCONH-, -NHCOO-, -OCONH-,
Ku: einen 5-Pyrazolon-Weißkupplerrest bedeuten.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform entspricht der 5-Pyrazolon-Weißkupplerrest -Ku folgender Formel



worin

R¹⁰ ein für ein Pyrazolon-Weißkuppler üblicher Substituent, insbesondere ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und

Ar ein gegebenenfalls substituierter Aryl-, insbesondere Phenylrest ist.

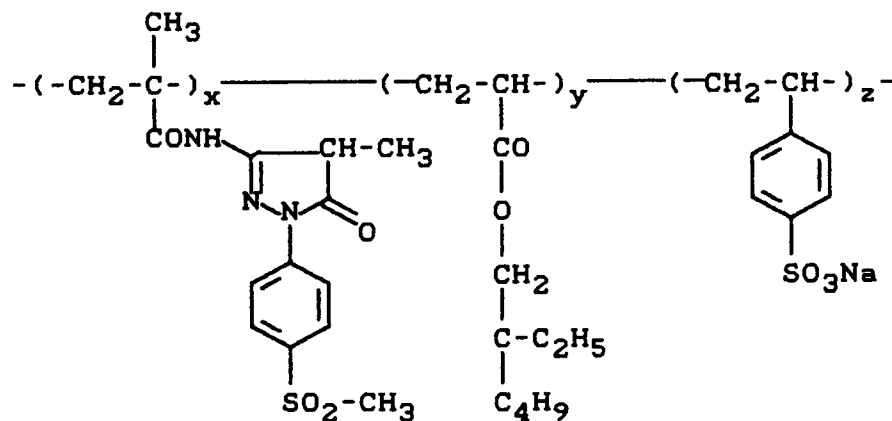
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist in dem Polymeren zusätzlich eine polymerisierte ethylenisch ungesättigte Verbindung M enthalten.

In besonders bevorzugten Polymeren sind, jeweils in Gew.-%, enthalten:

Wiederkehrende Einheiten II:	10 - 30 %
Wiederkehrende Einheiten III:	3 - 20 %
Polymerisierte ethylenisch ungesättigte Verbindung M:	87 - 50 %.

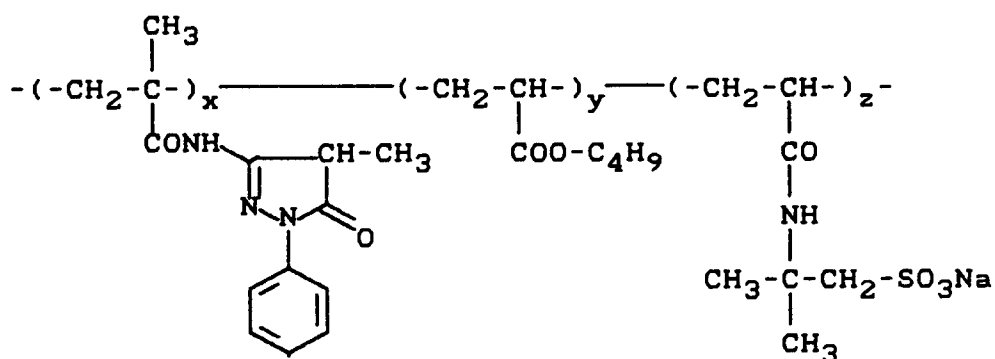
Geeignete polymere Weißkuppler sind nachstehend aufgeführt:

W-8



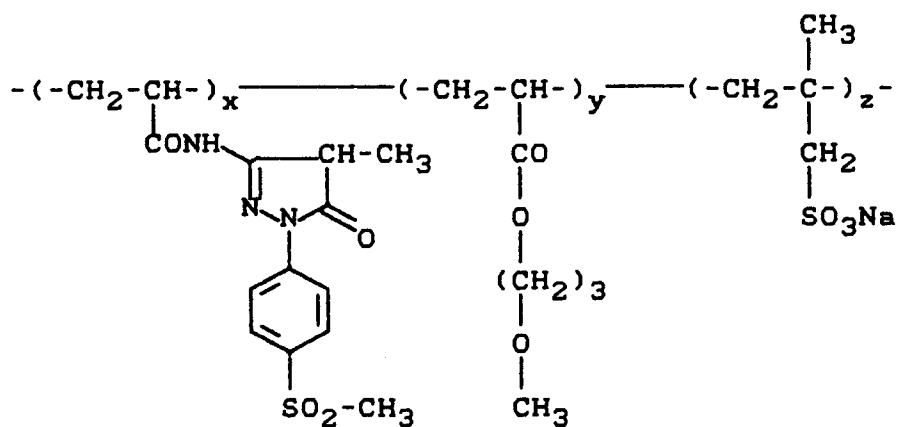
x = 25, y = 67 und z = 8 Gewichtsprozent

W-9



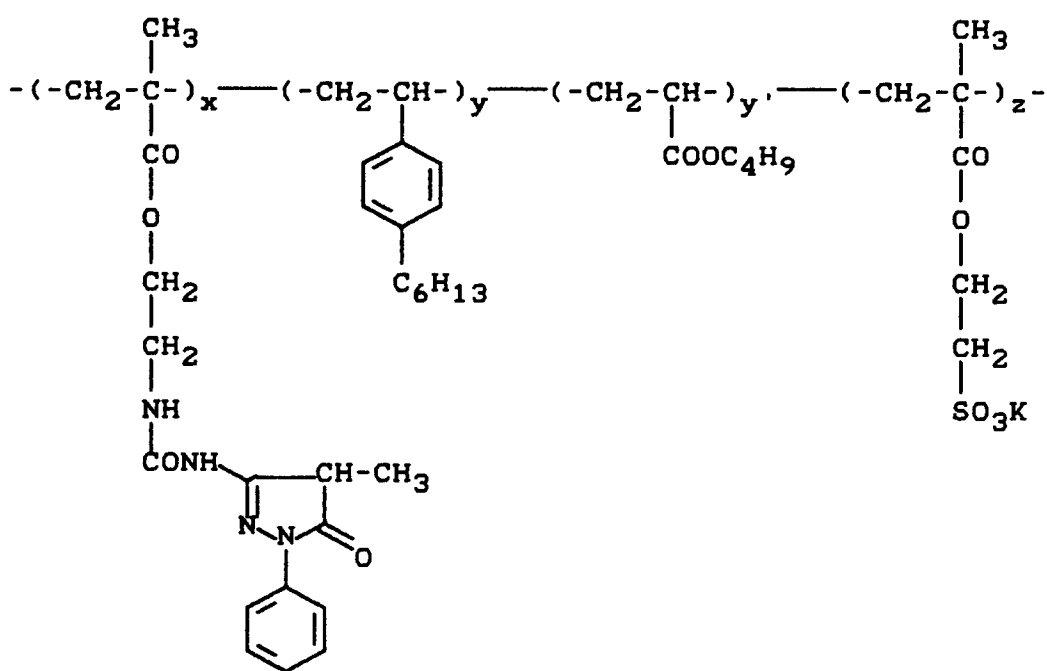
$x = 20$, $y = 70$ und $z = 10$ Gewichtsprozent

W-10



$x = 18$, $y = 75$ und $z = 7$ Gewichtsprozent

W-11

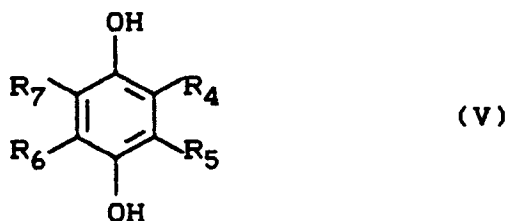


$x = 20, y = 10, y' = 60, z = 10$ Gewichtsprozent

Die erfindungsgemäßen Polymeren weisen vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur von kleiner als 20 °C auf. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur erfolgt nach den aus der Differentialthermoanalyse und Differentialkalorimetrie bekannten Methoden, die beispielsweise beschrieben sind in dem Buch

"Polymeranalytik II" von Hoffmann, Krämer und Kuhn, Thieme Verlag, Stuttgart 1977. Durch die Verwendung der Polymeren in fotografischen Materialien werden überraschenderweise auch die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Bruchfestigkeit verbessert.

Bevorzugte EOP-Fänger entsprechen der Formel



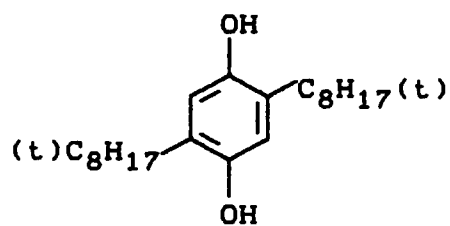
worin

R_4, R_5, R_6 und R_7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Arylthio, gegebenenfalls substituiertes Heterocyclylthio, gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, gegebenenfalls substituiertes Acyl, gegebenenfalls substituiertes Acylamino, gegebenenfalls substituiertes Alkoxycarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Aryloxycarbonyl, Alkyl- oder Arylcarbamoyl, Alkylsulfamoyl, Sulfo oder Carboxy bedeuten.

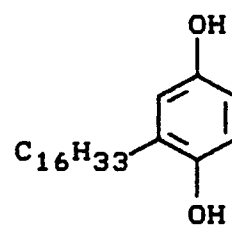
Vorzugsweise bedeuten R_5 und R_7 Wasserstoff, R_4 C_1-C_{20} -Alkyl oder C_1-C_8 -Alkoxycarbonyl- C_1-C_8 -alkyl und R_6 Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl oder C_1-C_8 -Alkoxycarbonyl- C_1-C_8 -alkyl.

Geeignete Verbindungen sind:

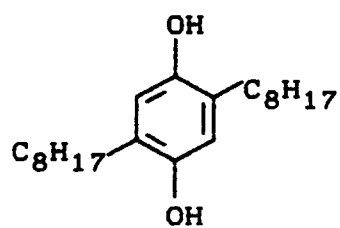
(H-1)



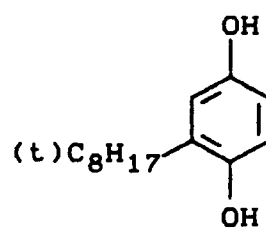
(H-2)



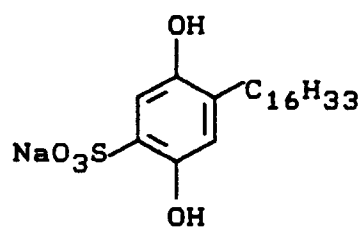
(H-3)



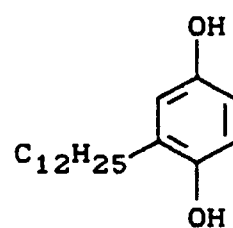
(H-4)



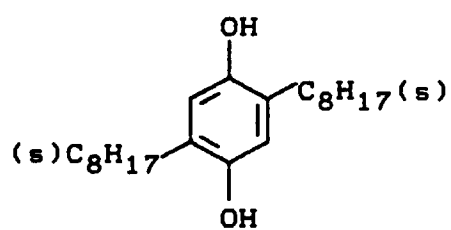
(H-5)



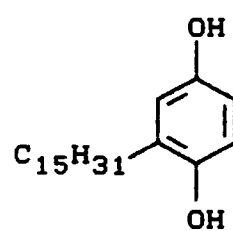
(H-6)



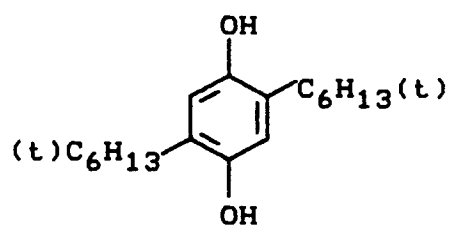
(H-7)



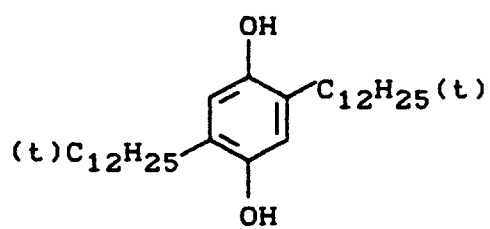
(H-8)



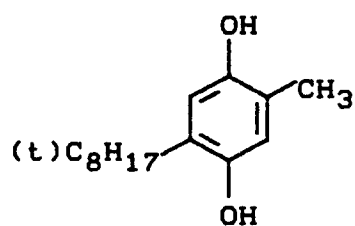
(H-9)



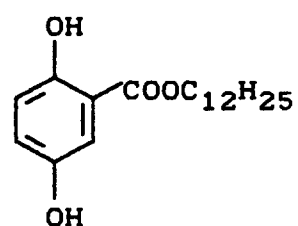
(H-10)



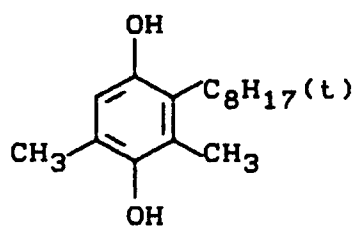
(H-11)



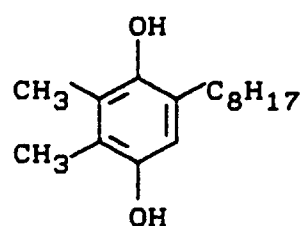
(H-12)



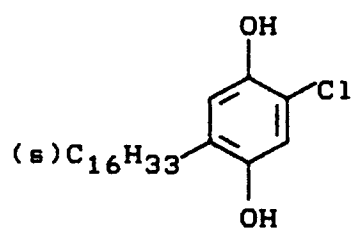
(H-13)



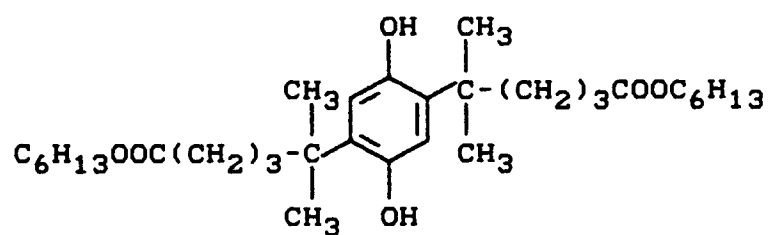
(H-14)



(H-15)



(H-16)



wobei t-C₈H₁₇ beziehungsweise t-C₆H₁₃ die Formeln



haben.

Das Material kann darüberhinaus eine Substratschicht, weitere Zwischenschichten, eine oder mehrere Gelbfilterschichten und eine oder mehrere Schutz- bzw. Deckschichten enthalten.

Vorzugsweise enthält auch die Zwischenschicht zwischen einer blauempfindlichen und einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht 0,1 bis 0,8 mMol/m² EOP-Fänger und 0,01 bis 0,08 mMol/m² Weißkuppler.

Die Folge der unterschiedlich sensibilisierten kupplerhaltigen Silberhalogenidemulsionsschichten ist beliebig. Bei Colornegativfilm folgen auf den Träger üblicherweise in der angegebenen Reihenfolge die rotempfindliche Schicht oder 2 oder 3 rotempfindliche Schichten, die grünempfindliche Schicht oder 2 oder 3 grünempfindliche Schichten, eine Gelbfilterschicht und die blauempfindliche Schicht oder 2 oder 3 blauempfindliche Schichten. Es sind auch andere Schicht folgen möglich, insbesondere müssen bei Mehrschichtmaterialien Schichten gleicher Sensibilisierung nicht notwendigerweise benachbart sein, sondern können auch in der in DE-A 2 530 645 angegebenen alternierenden Reihenfolge angeordnet sein. Bei Colornegativpapier wird üblicherweise auf dem Träger in der angegebenen Reihenfolge die blauempfindliche, die grünempfindliche und die rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht angeordnet. Eine Gelbfilterschicht entfällt dabei.

Als Silberhalogenide der Silberhalogenidemulsionsschichten kommen AgBr, AgBrCl, AgBrI, AgBrClI und AgCl in Betracht.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die die erfindungsgemäße Kombination enthaltende Zwischenschicht weiterhin eine blau- oder grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion enthalten, deren Empfindlichkeit geringer ist als die der den Kuppler enthaltenden grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, die die Durchzeichnung von Rottönen hoher Dichte verbessert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Zwischenschicht zwischen der grünempfindlichen, einen Purpurkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht und der rotempfindlichen, einen Blaugrünkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht eine rot- oder rot- und grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion.

Die Zwischenschicht zwischen der grünempfindlichen, einen Purpurkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht und der blauempfindlichen, einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht kann eine grünempfindliche Silberhalogenidemulsion enthalten.

Auch in diesen Fällen ist die Empfindlichkeit der Emulsionen der Zwischenschichten geringer als die Empfindlichkeit der Emulsion der kupplerhaltigen Schichten.

Vorzugsweise enthalten die Silberhalogenide aller lichtempfindlichen Schichten wenigstens 80 Mol-% Chlorid, insbesondere 95 bis 100 Mol-% Chlorid, 0 bis 5 Mol-% Bromid und 0 bis 1 Mol-% Iodid. Die Silberhalogenidemulsionen können direkt positiv arbeitende oder vorzugsweise negativ arbeitende Emulsionen sein.

Bei dem Silberhalogenid kann es sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch verzwilligte, z. B. 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 größer als 5:1 ist, z.B. 12:1 bis 30:1.

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. Die Emulsionen können außer dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenzotriazol oder Silberbehenat.

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

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

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

Die Fällung der Silberhalogenidkörner kann in Gegenwart von "growth modifiern" erfolgen, das sind Substanzen die das Wachstum derart beeinflussen, daß besondere Kornformen und Kornoberflächen (z.B. 111-Oberflächen bei AgCl) entstehen.

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 Heterocyklen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, (subst.) Benzotriazole oder Benzthiazoliumsalze einge-

setzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyclen, z. B. Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercaptopyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, enthalten können. Weitere geeignete Verbindungen sind in Research Disclosure Nr. 17643 (1978), Abschnitt VI, veröffentlicht.

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

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

Die Silberhalogenidemulsionen werden üblicherweise chemisch gereift, beispielsweise durch Einwirkung von Goldverbindungen oder Verbindungen des 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 fotografischen Charakteristika (z.B. Entwicklungsbeschleunigung, hoher Kontrast, Sensibilisierung usw.).

Geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, insbesondere der folgenden Klassen:

1. Rotsensibilisatoren

Dicarbocyanine mit Naphthothiazol oder Benzthiazol als basischen Endgruppen, die in 5- und/oder 6-Stellung durch Halogen, Methyl, Methoxy substituiert sein können sowie 9.11-alkylen-verbrückte, insbesondere 9.11-Neopentylenthiadicarbocyanine mit Alkyl- oder Sulfoalkylsubstituenten am Stickstoff.

2. Grünsensibilisatoren

9-Ethylloxacarbocyanine, die in 5-Stellung durch Chlor oder Phenyl substituiert sind und am Stickstoff der Benzoxazolgruppen Alkyl- oder Sulfoalkylreste, vorzugsweise Sulfoalkylsubstituenten tragen.

3. Blausensibilisatoren

Methincyanine mit Benzoxazol, Benzthiazol, Benzselenazol, Naphthoxazol, Naphthothiazol als basischen Endgruppen, die in 5- und/oder 6-Stellung durch Halogen, Methyl, Methoxy substituiert sein können und mindestens eine, vorzugsweise zwei, Sulfoalkylsubstituenten am Stickstoff tragen. Ferner Apomero-cyanine 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.

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.

Geeignete Farbkuppler bzw. Literaturstellen, in denen solche beschrieben sind, finden sich in Research Disclosure 17 643 (1978), Kapitel VII.

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

Die Einarbeitung der Kuppler oder anderer Verbindungen in Silberhalogenidemulsionsschichten kann in der Weise erfolgen, daß zunächst von der betreffenden Verbindung eine Lösung, eine Dispersion oder eine Emulsion hergestellt und dann der Gießlösung für die betreffende Schicht zugefügt wird. Die Auswahl des

geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmittels hängt von der jeweiligen Löslichkeit der Verbindung ab.

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

Hydrophobe Verbindungen können auch unter Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln, sogenannten Ölbildnern, in die Gießlösung eingebracht werden. Entsprechende Methoden sind beispielsweise in
5 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.
10 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.
15

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-
20 stearylactat, Trioctylcitrat, N,N-Dibutyl-2-butoxy-5-tert.-octylanilin, Paraffin, Dodecylbenzol und Diisopropyl-naphthalin.

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandshalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{Min}-Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilisierung sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.
25

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
30 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-
35 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, Styrylfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe und Azofarbstoffe. Von diesen Farbstoffen werden Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe und Merocyaninfarbstoffe besonders vorteilhaft verwendet.
40

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).
45

Der mittlere Teilchendurchmesser der Abstandshalter liegt insbesondere im Bereich von 0,2 bis 10 μm . Die Abstandshalter sind wasserunlöslich und können alkalilöslich oder alkalilöslich sein, wobei die alkalilöslichen im allgemeinen im alkalischen Entwicklungsbad aus dem fotografischen Material entfernt werden. Beispiele für geeignete Polymere sind Polymethylmethacrylat, Copolymere aus Acrylsäure und Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat.
50

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-Alkoxyphenole, sterische gehinderte Phenole, Gallussäurederivate, Methylendioxybenzole, Aminophenole, sterisch gehinderte Amine, Derivate mit veresterten oder verätherten phenolischen Hydroxylgruppen, Metall-
55

komplexe.

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-Hydroxymethylphtalinomid und andere N-Methylolverbindungen (US-A-2 732 316 und US-A-2 586 168); Isocyanate (US-A-3 103 437); Aziridinverbindungen (US-A-2 725 294 und US-A-2 725 295); Verbindungen vom Carbodiimidtyp (US-A-3 100 704); Carbomoylpyridiniumsalze (DE-A-22 25 230 und DE-A-24 39 551); Carbamoyloxypyridiniumverbindungen (DE-A-24 08 814); Verbindungen mit einer Phosphor-Halogen-Bindung (JP-A-113 929/83); N-Carbonyloximid-Verbindungen (JP-A-43353/81); N-Sulfonyloximido-Verbindungen (US-A-4 111 926), Dihydrochinolinverbindungen (US-A-4 013 468), 2-Sulfonyloxypyridiniumsalze (JP-A-110 762/81), Formamidiniumsalze (EP-A-0 162 308), Verbindungen mit zwei oder mehr N-Acyloximino-Gruppen (US-A-4 052 373), Epoxyverbindungen (US-A-3 091 537), Verbindungen vom Isoxazoltyp (US-A-3 321 313 und US-A-3 543 292); Halogencarboxyaldehyde, wie Mucocochlorsäure; Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Di-chlordioxan; und anorganische Härter, wie Chromalaun und Zirkonsulfat.

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

Unter den aufgeführten Klassen gibt es langsam wirkende und schnell wirkende Härtungsmittel sowie sogenannte Soforthärter, die besonders vorteilhaft sind. Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach 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 Materialien werden üblicherweise durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Wässern oder Stabilisieren ohne nachfolgende Wässerung verarbeitet, wobei Bleichen und Fixieren zu einem Verarbeitungsschritt zusammengefaßt sein können. Als Farbentwickerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethin- bzw. Indophenolfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farbentwickerverbindungen 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-methansulfonamidoethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-hydroxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-Ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3106 (1951) und G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seite 545 ff. beschrieben.

Nach der Farbentwicklung kann ein saures Stopppbad 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, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignete als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate und Peroxide, z.B. Wasserstoffperoxid.

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

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.

Das erfindungsgemäße farbfotografische Material kann auch einer Umkehrentwicklung unterworfen werden. Dabei gehen der Farbentwicklung eine Erstentwicklung mit einem Entwickler, der mit den Kupplern keinen Farbstoff bildet, und eine diffuse Zweitbelichtung oder eine chemische Verschleierung voraus. In diesem Fall ist es zweckmäßig, als Silberhalogenidemulsion für die farbkupplerfreie Schicht benachbart zu wenigstens einer farbgebenden Silberhalogenidemulsionsschicht eine solche zu wählen deren Empfindlichkeit größer, insbesondere um 0,6 bis 2,5 log H-Einheiten größer ist als die Empfindlichkeit der farbgebenden Schicht.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Material jedoch um ein negativ zu verarbeitendes Material.

Beispiele

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, welches für einen Schnellverarbeitungsprozeß geeignet ist, wurde hergestellt, indem auf ein beidseitig mit Polyethylen beschichtetes Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

Beispiel 1

Schichtaufbau 1

1. Schicht (Substratschicht)

0,2 g Gelatine

2. Schicht (blauempfindliche Schicht)

blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,78 µm) aus 0,50 g AgNO₃ mit

1,38 g Gelatine

0,60 g Gelbkuppler Y-1

0,48 g Trikresylphosphat (TKP)

3. Schicht (Zwischenschicht)

1,18 g Gelatine

0,24 mmol 2,5-Dioctylhydrochinon

0,08 g Dibutylphthalat (DBP)

4. Schicht (grünempfindliche Schicht)

grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,37 µm) aus 0,40 g AgNO₃ mit

1,02 g Gelatine

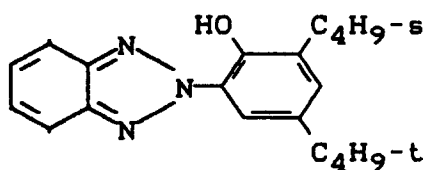
0,37 g Purpurkuppler M-1

0,40 g DBP

5. Schicht (Zwischenschicht)

1,20 g Gelatine

0,66 g UV-Absorber der Formel



0,16 mmol 2,5-Dioctylhydrochinon

0,36 g TKP

6. Schicht (rotempfindliche Schicht)

rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,35 μm) aus 0,28 g AgNO_3 mit

0,84 g Gelatine

0,39 g Blaugrünkuppler C-1

0,39 g TKP

7. Schicht (UV-Schutzschicht)

0,65 g Gelatine

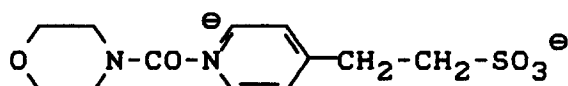
0,21 g UV-Absorber wie in 5. Schicht

0,11 g TKP

8. Schicht (Schutzschicht)

0,65 g Gelatine

0,39 g Härtungsmittel der Formel



Beispiel 2 (Vergleich)

Es wurde ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial hergestellt, das sich vom Beispiel 1 dadurch unterscheidet, das die Mengen an Dioctylhydrochinon in der 3. Schicht auf 0,60 mmol und in der 5. Schicht auf 0,36 mmol gesteigert wurde. Die Schichtdicke der 3. Schicht nahm gegenüber Beispiel 1 um 10 %, die der 5. Schicht um 4 % zu.

Beispiel 3 (Vergleich)

Es wurde ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial hergestellt, das sich von Beispiel 1 dadurch unterscheidet, daß die Menge an Dioctylhydrochinon in der 3. Schicht auf 0,90 mmol und in der 5. Schicht auf 0,72 mmol gesteigert wurde. Die Schichtdicke der 3. Schicht nahm gegenüber Beispiel 1 um 20 %, die der 5. Schicht um 12 % zu.

Beispiel 4 (Vergleich)

Es wurde ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial hergestellt, das sich von Beispiel 1 dadurch unterscheidet, daß in der 3. und 5. Schicht das 2,5-Dioctylhydrochinon durch jeweils 0,1 mmol W 1 ersetzt wurde. Es resultierte keine Erhöhung der Schichtdicke.

Beispiel 5 (Vergleich)

Es wurde ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial hergestellt, das sich von Beispiel 1 dadurch unterscheidet, daß in der 3. und 5. Schicht das 2,5-Dioctylhydrochinon durch jeweils 0,15 mmol W 1 ersetzt wurde. Es resultierte keine Erhöhung der Schichtdicke.

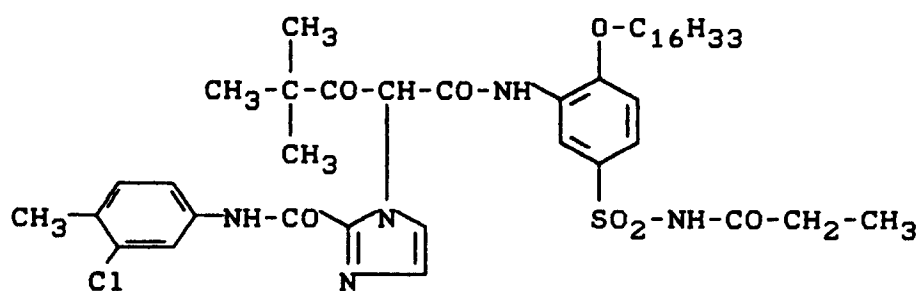
Beispiel 6

Es wurde ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial hergestellt, das sich von Beispiel 1 dadurch unterscheidet, daß in der 3. und 5. Schicht nur 0,12 mmol 2,5-Dioctylhydrochinon und zusätzlich 0,08 mmol W 1 und in der 5. Schicht nur 0,08 mmol 2,5-Dioctylhydrochinon und zusätzlich 0,05 mmol W 1 eingesetzt wurden. Es resultierte keine Erhöhung der Schichtdicke.

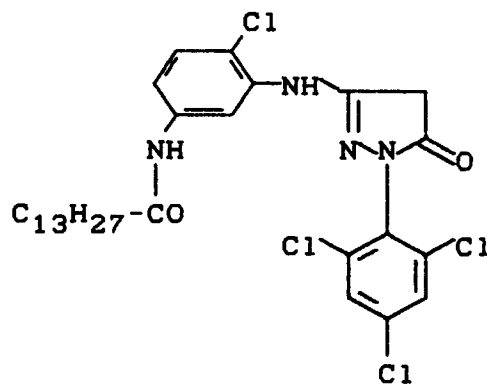
Beispiel 7

Es wurde ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial hergestellt, das sich von Beispiel 6 dadurch unterscheidet, daß in der 3. Schicht die Gelatinemenge auf 0,6 g und in der 5. Schicht die Gelatinemenge auf 1,0 g reduziert wurde. Die Schichtdicke der 3. Schicht nahm gegenüber Beispiel 1 um 40 %, die der 5. Schicht um 8 % ab.

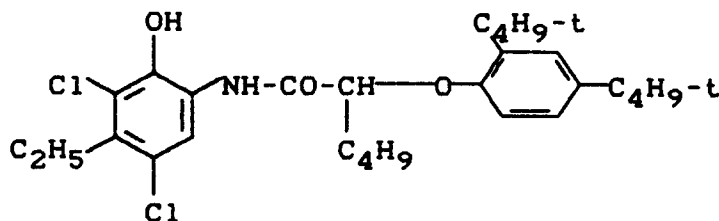
Y-1



M-1



C-1



Die Proben der Beispiele 1 bis 7 wurden durch einen Grünfilter und einen Stufenkeil im nachfolgend beschriebenen Verfahren verarbeitet. Bei den erhaltenen Purpur-Farbausätzen wurde bei pp-Dichte 1,5 der prozentuale Anteil an Gelb-(gb)-Dichte und Blaugrün-(bg)-Dichte ermittelt, um die Farbreinheit zu bestimm-

men:

$$\%gb = \frac{D_{gb} - D_{mingb}}{1,5 - D_{minpp}}$$

$$\%bg = \frac{D_{bg} - D_{minbg}}{1,5 - D_{minpp}}$$

Dabei sind

- D_{gb} : Gelbdichte
 D_{mingb} : Gelbminimaldichte
 D_{bg} : Blaugründichte
 D_{minbg} : Blaugrünminimaldichte
 D_{minpp} : Purpurminimaldichte
 a) Farbentwickler - 45 s - 35 ° C

Triethanolamin	9,0 g/l
NN-Diethylhydroxylamin	4,0 g/l
Diethylenglykol	0,05 g/l
3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methansulfonamidoethyl-anilin-sulfat Kaliumsulfat	0,2 g/l
Triethylenglykol	0,05 g/l
Kaliumcarbonat	22 g/l
Kaliumhydroxid	0,4 g/l
Ethylendiamintetraessigsäure di-Na-Salz	2,2 g/l
Kaliumchlorid	2,5 g/l
1,2-Dihydroxybenzol-3,4,6-trisulfonsäure-trinatriumsalz	0,3 g/l
auffüllen mit Wasser auf 1.000 ml; pH 10,0	

b) Bleichfixierbad - 45 s - 35 ° C

Ammoniumthiosulfat	75 g/l
Natriumhydrogensulfat	13,5 g/l
Ammoniumacetat	2,0 g/l
Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	57 g/l
Ammoniak 25 gew.-%ig	9,5 g/l
Essigsäure	9,0 g/l
auffüllen mit Wasser auf 1.000 ml; pH 5,5	

c) Wässern - 2 min - 33 ° C

Tabelle 1

Beispiel Nr.	% gb	% bg	
1	32,1	11,4	Vergleich
2	31,1	11,2	Vergleich
3	30,0	10,6	Vergleich
4	31,8	10,7	Vergleich
5	30,8	10,5	Vergleich
6	29,1	9,8	Erfindung
7	29,4	10,0	Erfindung

Die erfindungsgemäßen Proben zeigen eine größere Farbreinheit als die Vergleichsproben.

Tabelle 2

Die in Beispiel 1 bis 7 hergestellten Proben wurden durch einen Stufenkeil belichtet und im angegebenen Prozess verarbeitet. Zur Beurteilung der Dunkelstabilität wurden die Proben 3 Wochen bei 80°C und 50 % rel. Feuchte gehalten. Zur Bewertung der Stabilität wurden die prozentuale Veränderung des Schleiers ($\Delta D_{\min}$) und der Dichte $D = 1,5$ ($\Delta D_{1,5}$) angegeben.

Beispiel Nr.	$\Delta D_{\min}(\%)$			$\Delta D_{1,5}(\%)$			
	gb	pp	bg	gb	pp	bg	
1	+58	+33	+18	-5	-8	-10	Vergleich
2	+63	+35	+20	-5	-9	-12	Vergleich
3	+69	+40	+22	-6	-8	-13	Vergleich
4	+53	+38	+13	-3	-5	-7	Vergleich
5	+54	+38	+13	-1	-2	-5	Vergleich
6	+53	+30	+11	+1	-1	-5	Erfindung
7	+53	+30	+12	-1	-1	-3	Erfindung

Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen eine bessere Dunkelstabilität als die Vergleichsbeispiele.

Tabelle 3

Die in Beispiel 1 bis 7 hergestellten Proben wurden durch einen Stufenkeil belichtet und im angegebenen Prozess verarbeitet. Zur Beurteilung der Lichtstabilität wurden die Proben bei Raumtemperatur mit $15 \cdot 10^6$ lux·h bestrahlt und die prozentuale Dichteabnahme bei $D = 0,7$ bestimmt.

Beispiel Nr.	% gb	$\Delta D_{0,7}(\%)$ pp	% bg	
1	- 24	- 21	- 17	Vergleich
2	- 26	- 23	- 22	Vergleich
3	- 27	- 23	- 22	Vergleich
4	- 17	- 16	- 19	Vergleich
5	- 16	- 16	- 19	Vergleich
6	- 16	- 15	- 14	Erfindung
7	- 15	- 13	- 14	Erfindung

Patentansprüche

1. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, das auf einem Träger wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine grünempfindliche, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens eine rot empfindliche, wenigstens einen Blaugrünekuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht sowie Zwischenschichten zwischen den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die zwischen einer rot empfindlichen und einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht befindliche Zwischenschicht mindestens einen EOP-Fänger in einer Gesamt-EOP-Fänger-Menge von 0,06 bis 0,6 mMol/m² und mindestens einen Weißkuppler in einer Gesamt-Weißkuppler-Menge von 0,01 bis 0,08 mMol/m² enthält.
2. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auch die Zwischenschicht zwischen einer blau- und einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht 0,1 bis 0,8 mMol/m² EOP-Fänger und 0,03 bis 0,1 mMol/m² Weißkuppler enthält.
3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenide der Silberhalogenidemulsionsschichten wenigstens 80 Mol-% Silberchlorid enthalten.
4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenide der Silberhalogenidemulsionsschichten 95 bis 100 Mol-% Silberchlorid, 0 bis 5 Mol-% Silberbromid und 0 bis 1 Mol-% Silberiodid enthalten.
5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenide der Silberhalogenidemulsionsschichten negativ arbeitend sind.
6. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zwischen einer grünempfindlichen, einen Purpurkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht und einer rot empfindlichen, einen Blaugrünekuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht befindliche Zwischenschicht eine blau- oder grün- oder eine blau- und grün-sensibilisierte Silberhalogenidemulsion enthält, deren Empfindlichkeit geringer ist, als die der den Kuppler enthaltenden grünempfindli-

chen Silberhalogenidemulsionsschicht.

7. Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Aufsichtsbilder, dadurch gekennzeichnet, daß ein farbfoto-
5 grafisches Material gemäß Anspruch 1 mit einem reflektierenden Träger den Schritten Entwickeln,
Bleichen, Fixieren und Wässern unterworfen wird, wobei das Wässern durch Stabilisieren ersetzt und
Bleichen und Fixieren zu einem Schritt zusammengefaßt werden können.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 12 0432

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
P,A	EP-A-0 481 427 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) * Seite 26, Zeile 21 - Zeile 36; Ansprüche 1-5 *	1-7	G03C7/30

A	EP-A-0 207 400 (AGFA-GEVAERT AG) * Seite 3, Zeile 21 - Zeile 29 * * Seite 16, Zeile 31 - Seite 17, Zeile 30 * * Seite 26, Zeile 1 - Zeile 21; Anspruch 1 *	1-7	

A	EP-A-0 098 072 (EASTMAN KODAK COMPANY) * Seite 7, Zeile 18 - Zeile 34 * * Seite 9, Zeile 1 - Zeile 16; Anspruch 1 *	1-7	

A	EP-A-0 255 892 (AGFA-GEVAERT AG) * Seite 20, Zeile 20 - Zeile 45; Anspruch 1 *	1-7	

A	DATABASE WPI Week 8622, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-141041 & JP-A-61 077 052 (KONISHIROKU PHOTO KK) 19. April 1986 * Zusammenfassung *	1-5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
	-----		G03C C03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	18 FEBRUAR 1993	HINDIAS E.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	