

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 554 756 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93101112.6**

51 Int. Cl.⁵: **G03C 7/396**

22 Anmeldetag: **26.01.93**

30 Priorität: **07.02.92 DE 4203532**

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.08.93 Patentblatt 93/32

W-5090 Leverkusen 1(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

72 Erfinder: **Helling, Günter, Dr.**
In der Hildscheid 16
W-5068 Odenthal(DE)
Erfinder: **Renner, Günter, Dr.**
Wagnerstrasse 50
W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

54 **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

57 Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger, wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen Pyrazoloazolpurpurkuppler enthält, wenigstens einer weiteren Schicht, die näher zur Lichtquelle und wenigstens einer weiteren Schicht, die entfernter zur Lichtquelle angeordnet ist, als die den Pyrazoloazolpurpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wobei diese weiteren Schichten Gelatine sowie ein statistisches oder alternierendes Copolymerisat aus Vinylalkohol und einer ungesättigten Carbonsäure oder ein Pfropfpolymerisat von Vinylacetat auf Polyalkylenoxid mit anschließender Verseifung der Acetatgruppen enthalten, zeichnet sich durch verbesserte Lichtstabilität des nach der Verarbeitung erhaltenen Purpurfarbstoffs aus.

EP 0 554 756 A1

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einer verbesserten Farbstabilität.

Farbfotografische Materialien enthalten üblicherweise wenigstens einen Gelbkuppler, wenigstens einen Purpurkuppler und wenigstens einen Blaugrünkuppler, aus denen durch Belichtung und Entwicklung die entsprechenden Farbstoffe entstehen. Diese Farbstoffe, insbesondere die Farbstoffe, die dem Licht ständig ausgesetzt sind, sollen eine hohe Farbstabilität aufweisen, wobei besonderer Wert darauf gelegt wird, daß die Farbstabilität von allen drei Farben möglichst gleich gut ist, damit bei einem geringfügigen Verblassen keine Farbverfälschung eintritt.

Gleichzeitig sollen aber die Farbstoffe möglichst farbrein sein. Für den Purpurbereich hat dies dazu geführt, daß die bisher gebräuchlichen Pyrazolonkuppler zunehmend von Pyrazoloazolkupplern ersetzt werden, weil letztere zu reineren Purpurtonen führen als erstere. Die aus Pyrazoloazolkupplern erhaltenen Farbstoffe sind jedoch im Vergleich zu den üblichen Farbstoffen aus Gelb- und Blaugrünkupplern nicht ausreichend lichtstabil.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, diese mangelnde Lichtstabilität zu beheben.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß dem Material in einer näher und in einer entfernter zur Lichtquelle angeordneten Schicht als die den Purpurkuppler enthaltenden Schicht ein statistisches oder alternierendes Copolymerisat aus Vinylalkohol und einer ungesättigten Carbonsäure, insbesondere einer ungesättigten Mono-, Di- oder Tricarbonsäure oder ein Pfropfpolymerisat von Vinylacetat auf Polyalkylenoxid mit anschließender Verseifung der Acetatgruppen zugesetzt wird und diese Schichten außer dem Pfropf- oder Copolymerisat Gelatine enthalten.

Die Copolymerisate werden durch gemeinsame Polymerisation von Vinylacetat und wenigstens einer ungesättigten Carbonsäure und anschließende Verseifung der Acetatgruppen erhalten. Die Verseifung muß nicht quantitativ sein, so daß das Copolymerisat noch Acetatgruppen aufweist. Das Copolymerisat kann darüber hinaus weitere Comonomere enthalten.

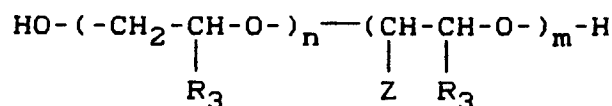
Bevorzugte Copolymere enthalten 50 bis 98 Mol-% Vinylalkoholeinheiten, 0 bis 20 Mol-% Vinylacetateinheiten, 2 bis 30 Mol-% Einheiten ungesättigter Carbonsäuren und 0 bis 30 Mol-% weitere Comonomere.

Das Molekulargewicht M_n soll wenigstens 10.000 betragen.

Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure. Geeignete weitere Comonomere sind Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylate und Methacrylate, Ethylen, Propylen, Styrol, Styrolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure und Vinylsulfonsäure.

Die Pfropfpolymeren sind in DE-OS 3 541 162 beschrieben und können nach den dort angegebenen Methoden hergestellt werden. Die Verseifung der Acetatgruppen erfolgt auf bekanntem Weg.

Die Pfropfpolymere haben vorzugsweise folgende Struktur



wobei

R_3 Wasserstoff oder C_1 - C_2 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff,

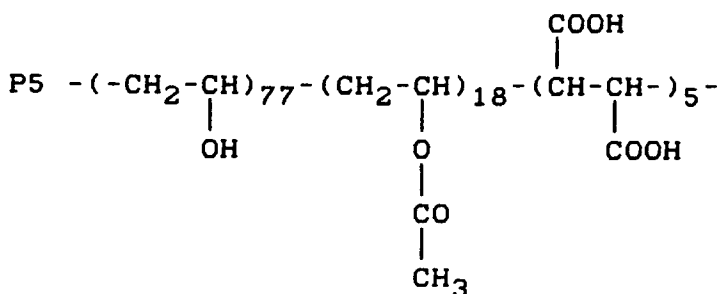
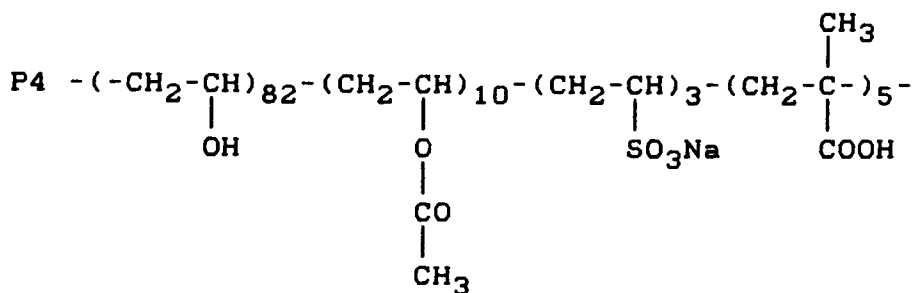
n 20-1000, vorzugsweise 40-500,

m 1-300, vorzugsweise 2-100, wobei $n > m$ gilt, und

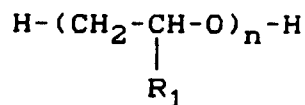
Z ein Copolymer aus 50 bis 100 Mol-% Vinylalkohol, 0 bis 20 Mol-% Vinylacetat, 0 bis 30 Mol-% ungesättigten Carbonsäuren und 0 bis 30 Mol-% weiteren Comonomeren ist.

Die ungesättigten Carbonsäuren und die weiteren Comonomere der Pfropfäste sind die gleichen der Copolymerisate.

Beispiele für geeignete Vinylalkoholco- und -pfropfpolymere sind:



25 Das Polyalkylenoxid entspricht vorzugsweise der Formel



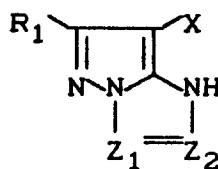
worin

R₁ Methyl oder Ethyl und
n 20 bis 2.000 bedeuten.

35 Bevorzugt ist Polyethylenoxid.

Das Pfropfpolymerisat enthält vorzugsweise 2 bis 50 Mol-% Alkylenoxid, 50 bis 98 Mol-% Vinylalkohol und 0 bis 20 Mol-% Vinylacetat.

Bevorzugte Pyrazoloazolkuppler sind Pyrazolotriazolkuppler, insbesondere solche, die der Formel



entsprechen, worin

50 R₁ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe, Cyan, Alkoxy, Acyloxy, Carbamoyloxy, Acylamino oder ein Polymerrest,

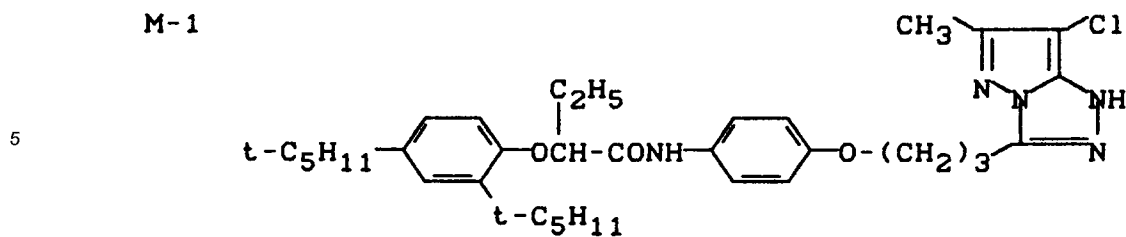
X Wasserstoff oder eine Abspaltgruppe,

einer der Reste Z₁ und Z₂ ein Stickstoffatom und der andere -CR₂-bedeuten und

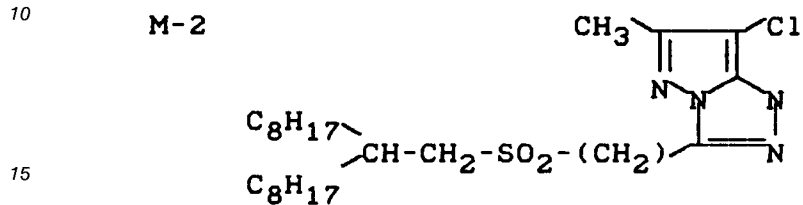
55 R₂ die gleiche Bedeutung wie R₁ hat, wobei einer der Reste R₁ und R₂ eine Ballastgruppe ist oder durch eine Ballastgruppe substituiert ist, wobei die Ballastgruppe auch ein Polymerrest sein kann.

Geeignete Purpurkuppler sind

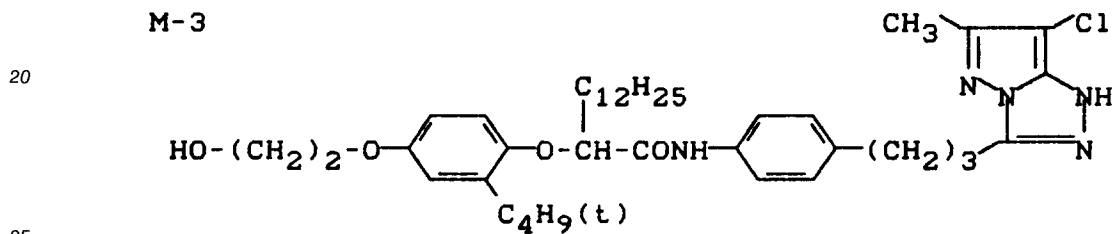
M-1



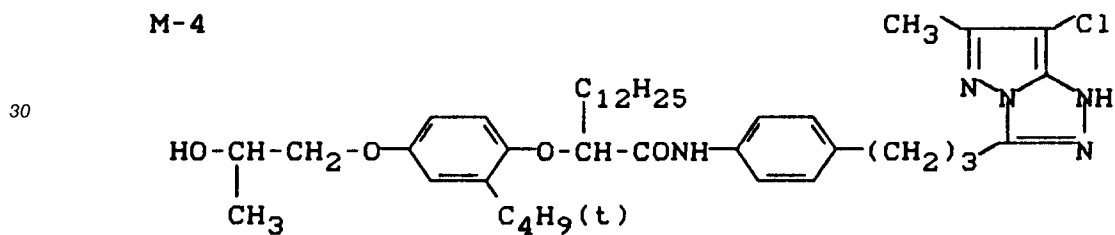
M-2



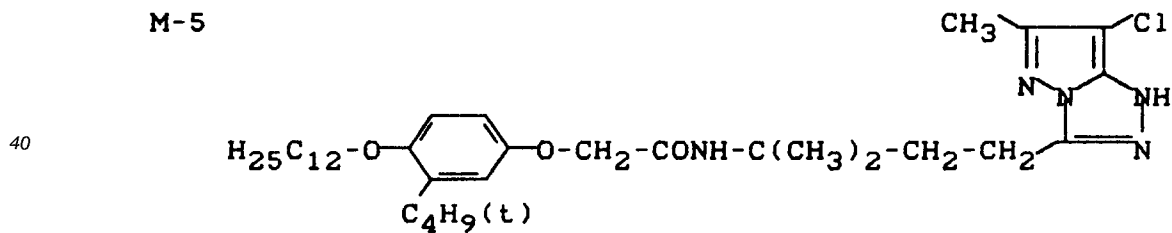
M-3



M-4

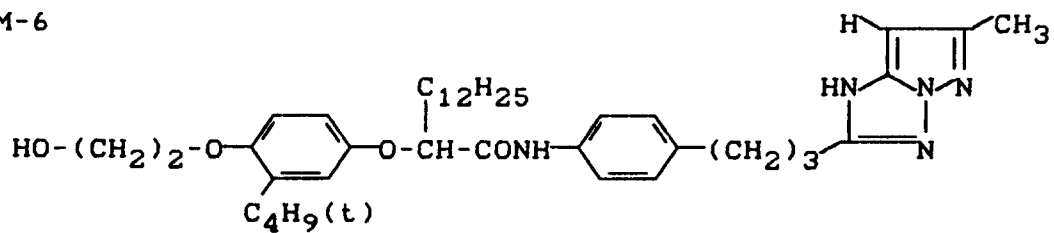


M-5



M-6

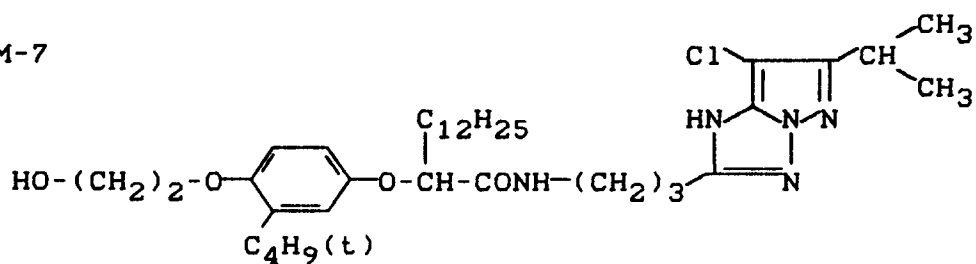
5



10

M-7

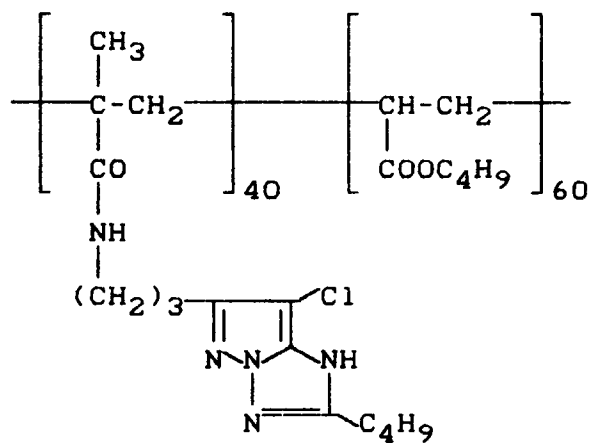
15



20

M-8

25



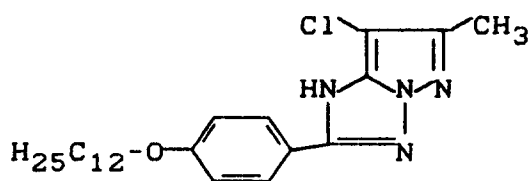
30

35

40

M-9

45

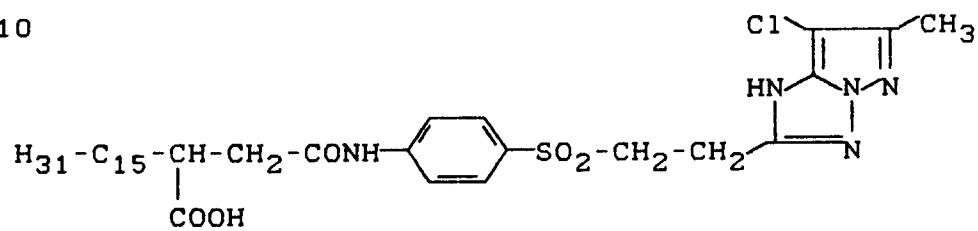


50

55

M-10

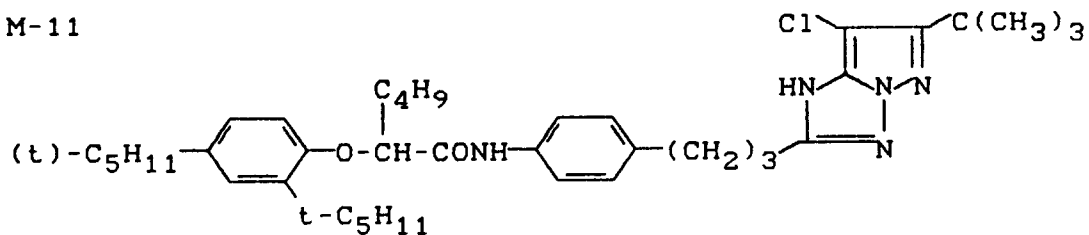
5



10

M-11

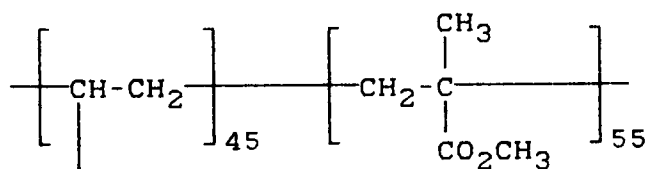
15



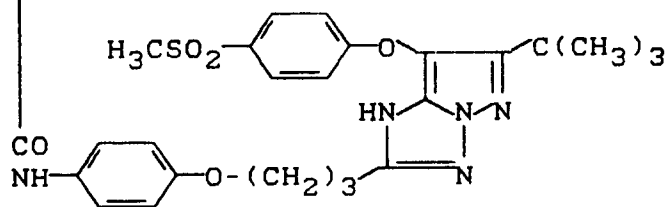
20

M-12

25



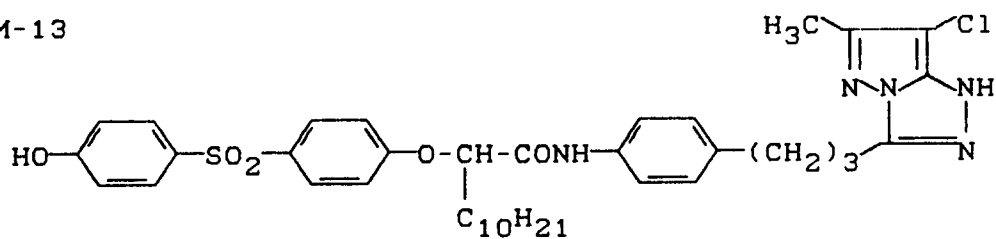
30



35

M-13

40

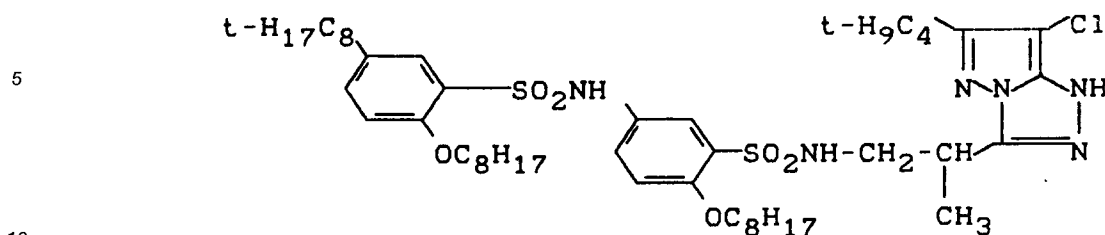


45

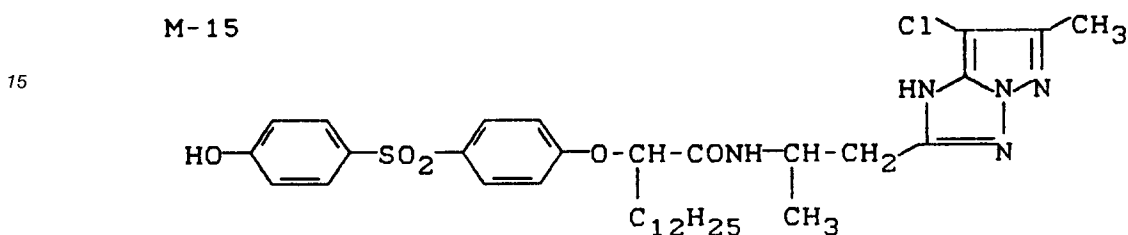
50

55

M-14



M-15



Vorzugsweise ist das Pfropf- bzw. Copolymerisat in den der den Purpurkuppler enthaltenen Schicht unmittelbar benachbarten Schichten enthalten.

25 Bevorzugt enthalten erfindungsgemäß ausgestaltete Schichten 0,3 bis 3,0 g Pfropf- beziehungsweise Copolymerisat und 0,1 bis 2,0 g Gelatine/m².

30 Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Material um ein Material, das in der angegebenen Reihenfolge auf einem Träger wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Zwischenschicht, wenigstens eine grünempfindliche, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Zwischenschicht, wenigstens eine rotempfindliche, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens eine Schutzschicht enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht zwischen der grün- und der rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und die Zwischenschicht zwischen der blau- und der grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht in der erfindungsgemäßen Weise ausgestaltet sind, und der Purpurkuppler ein Pyrazoloazolkuppler ist.

35 Der Träger kann reflektierend oder transparent sein.

Als Silberhalogenide der farbkupplerhaltigen und der farbkupplerfreien Silberhalogenidemulsionsschichten kommen AgBr, AgBrCl, AgBrCl₂ und AgCl in Betracht.

40 Vorzugsweise enthalten die Silberhalogenide aller lichtempfindlichen Schichten einschließlich der erfindungsgemäßen Zwischenschichten 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.

45 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.

50 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.

55 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 Pysique 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.

Während der Fällung und/oder physikalischen Reifung der Silberhalogenidkörner können auch Salze oder Komplexe von Metallen wie Cd, Zn, Pb, Tl, Bi, Ir, Rh, Fe, Pt, Pd, Ru oder Os zur Dotierung der Silberhalogenide 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 widerstandsfähige Schichten erzeugt werden können. Solche funktionellen Gruppen sind insbesondere Aminogruppen, aber auch Carboxylgruppen, Hydroxygruppen 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.) Benzotriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyclen, z.B. Mercaptobenzthia-

zole, 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.

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

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

10 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

15 Dicarboxyanine 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-Neopentylthiadicarboxyanine mit Alkyl- oder Sulfoalkylsubstituenten am Stickstoff.

2. Grünsensibilisatoren

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

3. Blausensibilisatoren

25 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 Apomerozyanine mit einer Rhodaningruppe.

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

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

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

40 Als Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes können zusätzlich zu den erfindungsgemäß verlangten Pyrazoloazolkupplern noch Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons oder des Indazolons eingesetzt werden.

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.

45 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.

50 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.

5 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 Lösungsmittel können Oligomere oder Polymere, sogenannte polymere Ölbildner Verwendung finden.

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

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

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

Beispiele für geeignete Ölbildner sind Dibutylphthalat, Dicyclohexylphthalat, Di-2-ethylhexylphthalat, Decylphthalat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat, Tricyclohexylphosphat, 20 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, Isostearyllactat, Trioctylcitrat, N,N-Dibutyl-2-butoxy-5-tert.-octylanilin, Paraffin, Dodecylbenzol und Diisopropyl-naphthalin.

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

UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen einerseits die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch 30 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), 35 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, Styrylfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe und Azofarbstoffe. Von diesen Farbstoffen werden Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe und Merocyaninfarbstoffe besonders vorteilhaft verwendet.

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

Bestimmte Bindemittelschichten, insbesondere die vom Träger am weitesten entfernte Schicht, aber 45 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 Abstandhalter (DE-A-33 31 542, DE-A-34 24 893, Research Disclosure 17 643, (Dez. 1978), Kapitel XVI).

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

Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilität sowie zur Verringerung des 55 Farbschleiers (Research Disclosure 17 643/1978, Kapitel VII) können den folgenden chemischen Stoffklassen angehören: Hydrochinone, 6-Hydroxychromane, 5-Hydroxycumarane, Spirochromane, Spiroindane, p-Alkoxyphenole, sterisch gehinderte Phenole, Gallussäurederivate, Methylendioxybenzole, Aminophenole, sterisch gehinderte Amine, Derivate mit veresterten oder veretherten phenolischen Hydroxylgruppen,

Metallkomplexe.

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

Die Schichten des fotografischen Materials können mit den üblichen Härtungsmitteln gehärtet werden. Geeignete Härtungsmittel sind z.B. Formaldehyd, Glutaraldehyd und ähnliche Aldehydverbindungen, Diacetyl, Cyclopentadion und ähnliche Ketonverbindungen, Bis-(2-chlorethylharnstoff), 2-Hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die reaktives Halogen enthalten (US-A-3 288 775, US-A-2 732 303, GB-A-974 723 und GB-A-1 167 207) Divinylsulfonverbindungen, 5-Acetyl-1,3-diacryloylhexahydro-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die eine reaktive Olefinbindung enthalten (US-A-3 635 718, US-A-3 232 763 und GB-A-994 869); N-Hydroxymethylphthalimid und andere N-Methylolverbindungen (US-A-2 732 316 und US-A-2 586 168); Isocyanate (US-A-3 103 437); Aziridinverbindungen (US-A-3 017 280 und US-A-2 983 611); Säurederivate (US-A-2 725 294 und US-A-2 725 295); Verbindungen vom Carbodiimidtyp (US-A-3 100 704); Carbamoylpyridiniumsalze (DE-A-22 25 230 und DE-A-24 39 551); Carbamoyloxypyridiniumverbindungen (DE-A-24 08 814); Verbindungen mit einer Phosphor-Halogen-Bindung (JP-A-113 929/83); N-Carbonyloximid-Verbindungen (JP-A-43353/81); N-Sulfonyloximido-Verbindungen (US-A-4 111 926), Dihydrochinolinverbindungen (US-A-4 013 468), 2-Sulfonyloxypyridiniumsalze (JP-A-110 762/81), 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 von Isoxazoltyp (US-A-3 321 313 und US-A-3 543 292); Halogencarboxyaldehyde, wie Mucochlorssäure; 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 einzelne 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 verareitet, wobei Bleichen und Fixieren zu einem Verarbeitungsschritt zusammengefaßt sein können. Als Farbentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethin- bzw. Indophenolfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farbentwicklerverbindungen sind aromatische, mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-methansulfonamidoethyl)-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.

Beispiel

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial 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.

Schichtaufbau 1 (Vergleich)

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

0,08 g 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

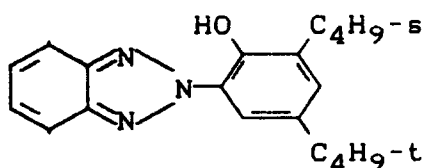
0,37 g Purpurkuppler M-1

0,40 g DBP

5. Schicht (Zwischenschicht)

1,20 g Gelatine

0,66 g UV-Absorber der Formel



0,052 g 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

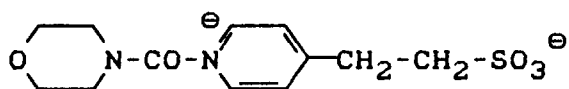
0,21 g UV-Absorber wie in 5. Schicht

0,11 g TKP

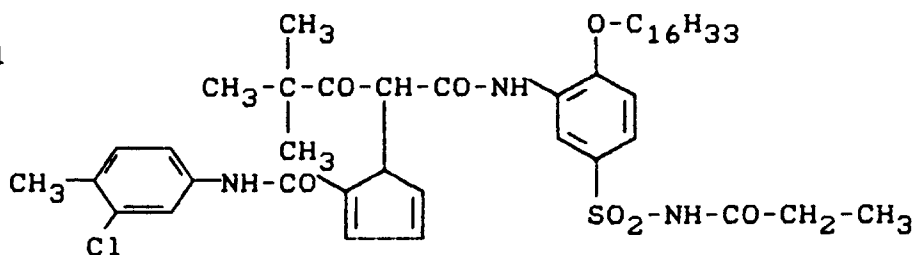
8. Schicht (Schutzschicht)

0,65 g Gelatine

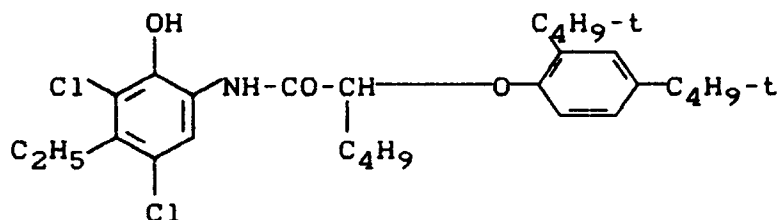
0,39 g Härtungsmittel der Formel



Y-1



C-1



Schichtaufbau 2 (Vergleich)

wie Schichtaufbau 1 aber mit folgenden Änderungen

Schicht 3 0,59 g Gelatine
1,77 g Polyvinylalkohol

Schichtaufbau 3 Vergleich

wie Schichtaufbau 1 aber mit folgenden Änderungen

Schicht 3 0,59 g Gelatine
1,77 g Polyvinylalkohol

Schicht 5 0,59 g Gelatine
1,77 g Polyvinylalkohol

Schichtaufbau 4 (Vergleich)

wie Schichtaufbau 1 aber mit folgenden Änderungen

- 5 Schicht 3 0,59 g Gelatine
1,77 g Polymer P 1

Schichtaufbau 5 (Vergleich)

wie Schichtaufbau 1 aber mit folgenden Änderungen

- 10 Schicht 5 0,59 g Gelatine
1,77 g Polymer P 1

Schichtaufbau 6 (erfindungsgemäß)

15 wie Schichtaufbau 1 aber mit folgenden Änderungen

- Schicht 3 0,59 g Gelatine
1,77 g Polymer P 1
Schicht 5 0,59 g Gelatine
1,77 g Polymer P 1

20

Schichtaufbau 7 (erfindungsgemäß)

wie Schichtaufbau 1 aber mit folgenden Änderungen

- 25 Schicht 3 0,82 g Gelatine
1,14 g Polymer P 3
Schicht 5 0,82 g Gelatine
1,14 g Polymer P 3

Schichtaufbau 8 (erfindungsgemäß)

30

wie Schichtaufbau 1 aber mit folgenden Änderungen

- Schicht 2 1,12 g Gelatine
1,18 g Polymer P 3
Schicht 5 0,82 g Gelatine
1,14 g Polymer P 3

35

Schichtaufbau 9 (erfindungsgemäß)

wie Schichtaufbau 1 aber mit folgenden Änderungen

- 40 Schicht 2 1,12 g Gelatine
1,18 g Polymer P 4
Schicht 6 0,84 g Gelatine
1,02 g Polymer P 4

45 Schichtaufbau 10 (erfindungsgemäß)

wie Schichtaufbau 1 aber mit folgenden Änderungen

- Schicht 3 0,82 g Gelatine
1,14 g Polymer P 3
50 Schicht 7 0,65 g Gelatine
0,65 g Polymer P 3

Schichtaufbau 11 (erfindungsgemäß)

55 wie Schichtaufbau 1 aber mit folgenden Änderungen

- Schicht 3 0,94 g Gelatine
1,12 g Polymer P 1
Schicht 5 0,82 g Gelatine

EP 0 554 756 A1

1,14 g Polymer P 5

Die Schichtaufbauten wurden anschließend hinter einem graduierten Grauteil belichtet. Danach wurden die Materialien mit den nachfolgend aufgeführten Verarbeitungsbädern in der üblichen Weise verarbeitet.

Die verarbeiteten Proben wurden dem Licht einer für Tageslicht normierten Xenonlampe ausgesetzt und mit $4,2 \times 10^6$ lx.h belichtet. Danach wurde die prozentuale Dichteabnahme bei einer Ausgangsdichte von 1,5 gemessen (Tabelle 1).

Außerdem wurden die Schichtaufbauten bei schräg einfallendem Licht betrachtet und die Schichten hinsichtlich ihres Glanzes visuell beurteilt (Tabelle 1).

Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymeren in je einer Schicht oberhalb und unterhalb der den Purpur-Farbstoff enthaltenden Schicht, die Lichtstabilität des Purpur-Farbstoffs deutlich verbessert wird und die gute Transparenz der Schichten erhalten bleibt.

a) Farbentwickler - 45 s - 35 ° C

15	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	5,0 g/l
	Kaliumsulfid	0,2 g/l
20	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
25	1,2-Dihydroxybenzol-3,4,6-trisulfonsäure-trinatriumsalz	0,3 g/l
auffüllen mit Wasser auf 1000 ml; pH 10,0		

b) Bleichfixierbad - 45 s - 35 ° C

30	Ammoniumthiosulfat	75 g/l
	Natriumhydrogensulfid	13,5 g/l
	Ammoniumacetat	2,0 g/l
	Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	57 g/l
35	Ammoniak 25 gew.-%ig	9,5 g/l
	Essigsäure	9,0 g/l
auffüllen mit Wasser auf 1000 ml; pH 5,5		

40 c) Wässern - 2 min - 35 ° C

d) Trocknen

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Tabelle 1

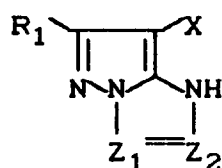
Schichtaufbau	Dichteabnahme in % nach $4,2 \cdot 10^6$ lx.h	Glanz
1 (Vergleich)	76	transparent
2 "	78	matt
3 "	20	matt
4 "	75	transparent
5 "	73	transparent
6 (erf.gem.)	12	transparent
7 "	14	"
8 "	18	"
9 "	17	"
10 "	18	"
11 "	15	"

55 **Patentansprüche**

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger, wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen Pyrazoloazolpurpurkuppler enthält, und wenigstens einer weiteren

Schicht, die näher zur Lichtquelle und wenigstens einer weiteren Schicht, die entfernter zur Lichtquelle angeordnet ist als die den Pyrazoloazolpurpurkuppeler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß diese weiteren Schichten Gelatine sowie ein statistisches oder alternierendes Copolymerisat aus Vinylalkohol und einer ungesättigten Carbonsäure oder ein Pfröppolymerisat von Vinylacetat auf Polyalkylenoxid mit anschließender Verseifung der Acetatgruppen enthalten.

2. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer 50 bis 98 Mol-% Vinylalkoholeinheiten, 0 bis 20 Mol-% Vinylacetateinheiten, 2 bis 30 Mol-% Einheiten ungesättigter Carbonsäuren und 0 bis 30 Mol-% weitere Comonomere enthält und ein Molekulargewicht M_n von wenigstens 10.000 aufweist.
3. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Pyrazoloazolkuppeler der Formel



entspricht, worin

- | | | |
|----|---|---|
| 25 | R_1 | Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe, Cyan, Alkoxy, Acyloxy, Carbamoyloxy, Acylamino oder ein Polymerrest, |
| | X | Wasserstoff oder eine Abspaltgruppe, |
| | einer der Reste Z_1 und Z_2 ein Stickstoffatom und der andere $-CR_2-$ bedeuten und | |
| 30 | R_2 | die gleiche Bedeutung wie R_1 hat, wobei einer der Reste R_1 und R_2 eine Ballastgruppe ist oder durch eine Ballastgruppe substituiert ist, wobei die Ballastgruppe auch ein Polymerrest sein kann. |

4. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pfröppolymerisat 2 bis 50 Mol-% Alkylenoxid, 50 bis 98 Mol-% Vinylalkohol und 0 bis 20 Mol-% Vinylacetat enthält.
5. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Schichten jeweils 0,3 bis 3,0 g Pfröpf- beziehungsweise Copolymerisat und 0,1 bis 2,0 g Gelatine/m² enthalten.
6. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das in der angegebenen Reihenfolge auf einem reflektierenden Träger wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens einen Gelbkuppeler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Zwischenschicht, wenigstens eine grünempfindliche, wenigstens einen Purpurkuppeler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Zwischenschicht, wenigstens eine rotempfindliche, wenigstens einen Blaugrünkuppeler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens eine Schutzschicht enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht zwischen der grün- und der rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und die Zwischenschicht zwischen der blau- und der grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht Gelatine sowie ein statistisches oder alternierendes Copolymerisat aus Vinylalkohol und einer ungesättigten Carbonsäure oder ein Pfröppolymerisat von Vinylacetat auf Polyalkylenoxid mit anschließender Verseifung der Acetatgruppen enthalten, und der Purpurkuppeler ein Pyrazoloazolkuppeler ist.
7. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionen der Silberhalogenidemulsionsschichten zu wenigstens 80 Mol-% aus Silberchlorid bestehen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 1112

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	EP-A-0 382 443 (KONICA) * Seite 1, Zeile 4 - Zeile 5 * * Seite 30, Zeile 54 - Seite 34, Zeile 17; Anspruch 1 * ---	G03C7/396
A	US-A-5 055 386 (T.HIRANO ET AL.) * Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 11 * * Spalte 9, Zeile 36 - Spalte 11, Zeile 60 * * Spalte 70, Zeile 58; Anspruch 1 * ---	
A	GB-A-542 704 (KODAK LIMITED) ---	
A	FR-A-2 270 618 (VEB FILMFABRIK WOLFEN) -----	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
		G03C
Rechenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	10 MAI 1993	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 Patentedokument, 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

EPO FORM 1503 01.82 (P0400)