

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 635 758 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94110741.9**

51 Int. Cl.⁶: **G03C 7/30**

22 Anmeldetag: **11.07.94**

30 Priorität: **22.07.93 DE 4324617**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.01.95 Patentblatt 95/04

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
Kaiser-Wilhelm-Allee
D-51373 Leverkusen (DE)

72 Erfinder: **Matejec, Reinhart, Dr.**
Hegelstrasse 25
D-51377 Leverkusen (DE)

54 **Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial.**

57 Ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit je wenigstens zwei blauempfindlichen, gelbkuppelnden, grünempfindlichen, purporkuppelnden und rotempfindlichen, blaugrünkuppelnden Silberhalogenidemulsions-schichten unterschiedlicher fotografischer Empfindlichkeit, bei dem die Silberhalogenidemulsionen der höchstempfindlichen blauempfindlichen und der höchstempfindlich grünempfindlichen Schichten einen Iodidgehalt ≤ 4 Mol-% und eine mittlere Teilchengröße $\geq 0,65 \mu\text{m}$ und die Silberhalogenidemulsionen der niedrigstempfindlich blauempfindlichen und der niedrigstempfindlich grünempfindlichen Schichten einen Iodidgehalt ≥ 8 Mol-% und eine mittlere Teilchengröße $\leq 0,3 \mu\text{m}$ aufweisen, und das wenigstens eine DIR-Verbindung in wirksamer Menge enthält, deren Inhibitor eine Diffusibilität von $\geq 0,4$ aufweist zeichnet sich durch große Schärfe und sehr gute Farbtrennung aus.

EP 0 635 758 A1

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit wenigstens zwei blauempfindlichen, gelbkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher fotografischer Empfindlichkeit, wenigstens zwei grünempfindlichen, purpurkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher fotografischer Empfindlichkeit und wenigstens zwei rot empfindlichen, blaugrünkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher fotografischer Empfindlichkeit, das wenigstens eine DIR-Verbindung in wirksamer Menge enthält, deren Inhibitor eine Diffusibilität von $\geq 0,4$ aufweist, und das sich durch große Schärfe und sehr gute Farbtrennung auszeichnet.

Eine möglichst gute Farbtrennung ist zum Erreichen einer guten Farbwiedergabe für ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial besonders wichtig. Hierzu ist neben möglichst niedrigen Nebenfarbdichten und guter Maskierung eine möglichst niedrige Nebenempfindlichkeit der fotografischen Schichten in den Spektralbereichen erforderlich, für die sie nicht vorgesehen sind. Besonders kritisch ist dabei die Blau-Grün-Differenzierung. Es ist bekannt, daß in diesem Spektralbereich Silberhalogenidemulsionen mit hohem Iodidgehalt die Farbtrennung im allgemeinen besonders nachteilig beeinflussen: In den blauempfindlichen, gelbkuppelnden Schichten erhöht ein hoher Iodidgehalt deren Grünnebenempfindlichkeit, während ein hoher Iodidgehalt in den grünempfindlichen, purpurkuppelnden Schichten deren Blauempfindlichkeit erhöht.

Durch die Verwendung sogenannter DIR-Kuppler, insbesondere solcher DIR-Kuppler, deren Inhibitor mit oder ohne Verzögerungsglied eine hohe Diffusibilität aufweist, läßt sich die Farbtrennung verbessern.

Aufgabe der Erfindung war, nicht nur die Farbtrennung, sondern auch die Schärfe zu verbessern.

Es ist bekannt, daß Silberhalogenidkörner mit einem mittleren Durchmesser der volumengleichen Kugel von $0,3$ bis $0,4 \mu\text{m}$ das Licht des sichtbaren Spektrums maximal streuen und daher besonders nachteilig die Schärfe beeinträchtigen. Geht man zu kleineren Körnern über, nimmt zwar die Lichtstreuung ab und damit die Schärfe zu, aber die Instabilität der Körner nimmt ebenfalls zu: Die Körner neigen während der Fällung, der Reifung oder dem Digerieren der Gießlösung vor und während des Begusses zur Kornvergrößerung durch Ostwald-Reifung, wodurch Körner entstehen, deren mittlerer Teilchendurchmesser wieder im ungünstigen Bereich liegt.

Es wurde nun gefunden, daß man bei einem Material der eingangs genannten Art die nachteilige Ostwaldreifung vermeiden kann, wenn man in den niedrig-blau- und niedrig-grünempfindlichen Schichten iodidreiche, feinkörnige Emulsionen einsetzt, ohne daß dadurch die Blau/Grün-Farbtrennung verschlechtert wird.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial der eingangs genannten Art, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Silberhalogenidemulsion der höchstempfindlich blauempfindlichen und der höchstempfindlich grünempfindlichen Schichten einen Iodidgehalt $\leq 4 \text{ Mol-\%}$ und eine mittlere Teilchengröße $\geq 0,65 \mu\text{m}$ und die Silberhalogenidemulsionen der niedrigstempfindlich blauempfindlichen und der niedrigstempfindlich grünempfindlichen Schichten einen Iodidgehalt $\geq 8 \text{ Mol-\%}$ und eine mittlere Teilchengröße $\leq 0,3 \mu\text{m}$ aufweisen.

Vorzugsweise handelt es sich um Silberbromidioidid- oder Silberbromidioididchloridemulsionen mit einem Chloridgehalt von weniger als $20 \text{ Mol-\%}$, Silberbromidioididemulsionen sind bevorzugt.

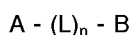
Der Iodidgehalt der höchstempfindlich blau- und grünempfindlichen Emulsionen beträgt vorzugsweise 1 bis $4 \text{ Mol-\%}$, der niedrigstempfindlich blau- und grünempfindlichen Emulsionen vorzugsweise 8 bis $11 \text{ Mol-\%}$.

Die Korngröße der höchstempfindlich blau- und grünempfindlichen Emulsionen beträgt bevorzugt $0,65$ bis $1,3 \mu\text{m}$, die der niedrigstempfindlichen blau- und grünempfindlichen Emulsion bevorzugt $0,1$ bis $0,25 \mu\text{m}$, ausgedrückt als Durchmesser der volumengleichen Kugel.

DIR-Kuppler mit Inhibitoren hoher Diffusibilität können unterschiedlichen Stoffklassen angehören und sind grundsätzlich bekannt (z.B. DE 38 19 469 und DE 38 05 173). Die Methode zur Bestimmung der Diffusibilität ist in EP 115 302 und EP 345 553 beschrieben.

Das erfindungsgemäße Material enthält bevorzugt 50 bis 500 mg der DIR-Verbindungen mit Inhibitoren hoher Diffusibilität pro m^2 .

Die erfindungsgemäß zu verwendenden DIR-Verbindungen entsprechen insbesondere der Formel



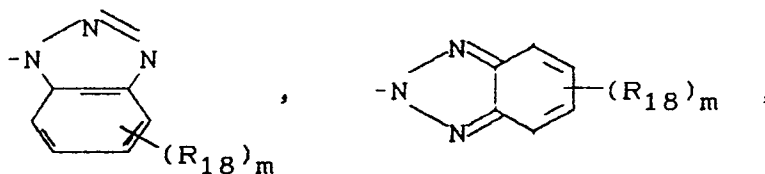
worin

- A den Rest einer Verbindung, die bei Reaktion mit dem Oxidationsprodukt des Farhentwicklers die Gruppe $-(L)_n-B$ in Freiheit setzt, insbesondere den Rest eines Kupplers, der bei Kupplung den Rest $-(L)_n-B$ in Freiheit setzt,
- B den Rest eines Entwicklungsinhibitors, der aus der Gruppe $-(L)_n-B$ freigesetzt wird,
- L ein zweiwertiges Bindeglied, das nach Lösen der Bindung A-L fähig ist, die Bindung L-B zu lösen

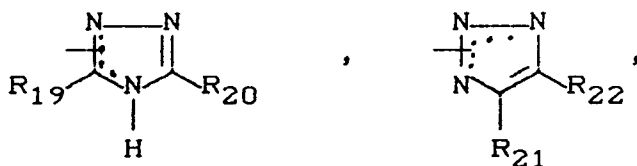
und
n 0 oder 1 bedeuten.

Bevorzugte Reste B entsprechen folgenden Formeln:

5

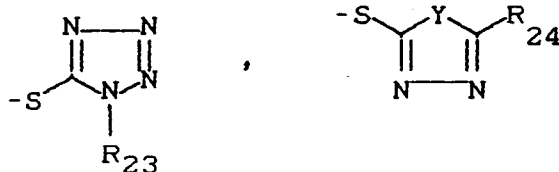


10



15

20



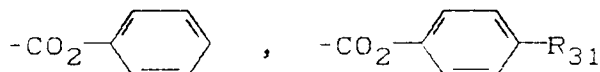
25

wobei

Y O, S oder NR₂₅ und

R₁₈ H, einen unsubstituierten oder substituierten, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, Halogen, -NHCOR₃₁, -OR₃₁,

30



35

oder -COOR₃₁

R₁₉ H, Halogen, einen unsubstituierten oder substituierten, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, -SR₃₁, -S-Aryl, -S-Hetaryl,

R₂₀ einen unsubstituierten oder substituierten, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, -SR₃₁, Aryl oder Hetaryl,

40

R₂₁ Wasserstoff, einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest oder einen Arylrest,

R₂₂ einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, -SR₃₁, -S-(CH₂)_n-COOR₃₂,

45

R₂₃ einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest oder eine unsubstituierte oder durch Hydroxy, Amino, Sulfamoyl, Carboxy oder Methoxycarbonyl substituierte Phenylgruppe,

R₂₄ einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, Aryl, Hetaryl, -SR₃₁ oder eine Acylaminogruppe,

50

R₂₅ H, einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, Aryl, eine Acylaminogruppe oder eine Benzylidenaminogruppe,

R₃₁ einen substituierten oder unsubstituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest,

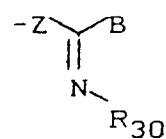
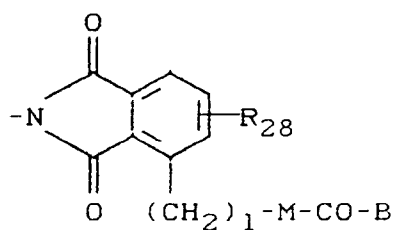
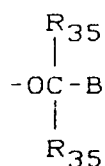
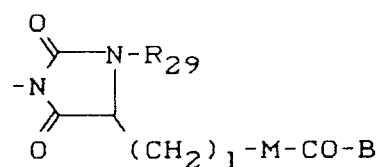
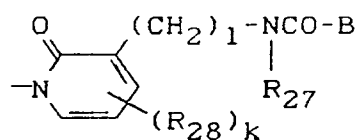
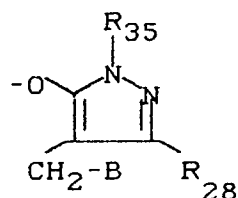
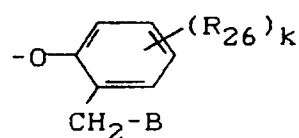
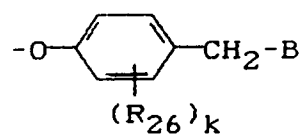
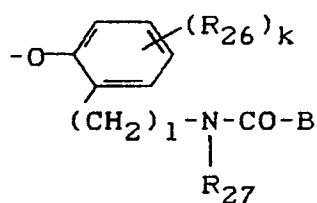
55

R₃₂ einen substituierten oder unsubstituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest oder einen gegebenenfalls substituierten Arylrest

m 1 oder 2 bedeuten und

n 1 bis 4 bedeuten.

Bevorzugte Gruppen -L-B entsprechen den Formeln:



worin

k 1 oder 2

l 0, 1 oder 2,

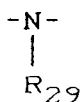
R₂₆ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, Nitro, Cyan, Alkylthio, Acylamino, Sulfamoyl, Alkoxy-carbonylamino oder Amino,

R₂₇ Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Aralkyl,

R₂₈ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aralkyl, Alkoxy, Anilino, Acylamino, Ureido, Cyan, Sulfonamido, Aryl oder Carboxy,

R₂₉ Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl oder Aryl,

M -O- oder



5

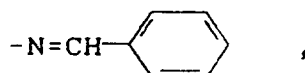
- R_{30} Alkyl, Aralkyl, Aryl, Acyl, Hetaryl, Acylamino, $-OR_{33}$ oder $-PO(OR_{33})_2$
 R_{33} Alkyl, Aryl oder Hetaryl,
 10 Z -O-, -S- oder



15

- R_{34} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl und
 R_{35} Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeuten.
 Besonders bevorzugt haben die Substituenten folgende Bedeutung:
 20 R_{18} : H, CH_3 , Cl, Br, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylcarbonylamino, Phenoxy-carbonyl,
 R_{19} : C_1 - C_{10} -Alkylthio,
 R_{20} : H, 2-Furyl
 R_{21} : H, C_1 - C_4 -Alkyl,
 R_{22} : C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_8 -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyloxy- C_1 - C_4 -alkylthio,
 25 R_{23} : Gegebenenfalls durch Di- C_1 - C_4 -Alkylamino substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, gegebenenfalls durch
 Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkyl, Methoxy-carbonyl, Aminosulfonyl oder Chlorethoxy-carbonyl mono- oder
 di-substituiertes Phenyl,
 R_{24} : C_1 - C_6 -Alkyl, Amino, 2-Furyl,
 R_{25} : H, C_1 - C_6 -Alkylcarbonylamino, oder

30



35

- R_{26} : NO_2 ,
 R_{27} : C_1 - C_4 -Alkyl,
 R_{28} : C_1 - C_{20} -Alkyl oder Phenyl,
 R_{29} : H, C_1 - C_4 -Alkyl,
 40 R_{30} : gegebenenfalls durch Chlor substituiertes Phenyl,
 R_{35} : Phenyl, Nitrophenyl,
 Z : Sauerstoff.

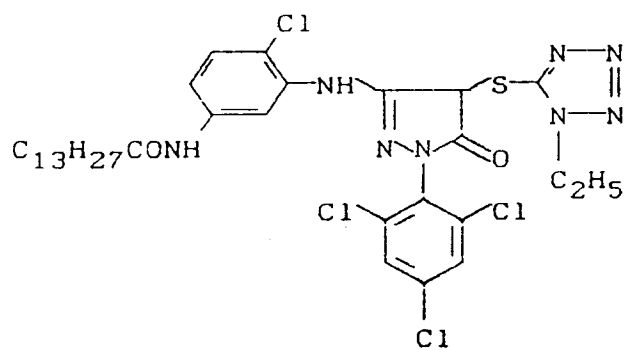
Beispiele für DIR-Kuppler mit Inhibitoren hoher Diffusibilität (Angabe des Wertes in Klammern) sind:

45

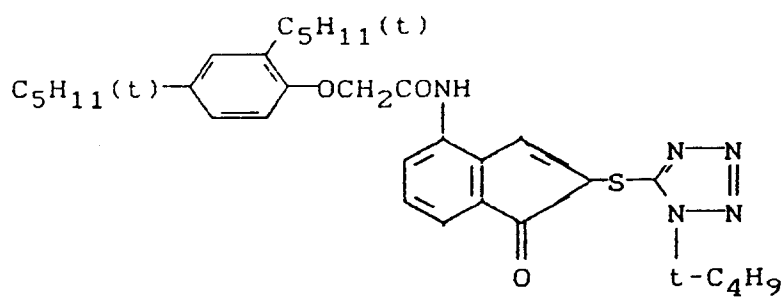
50

55

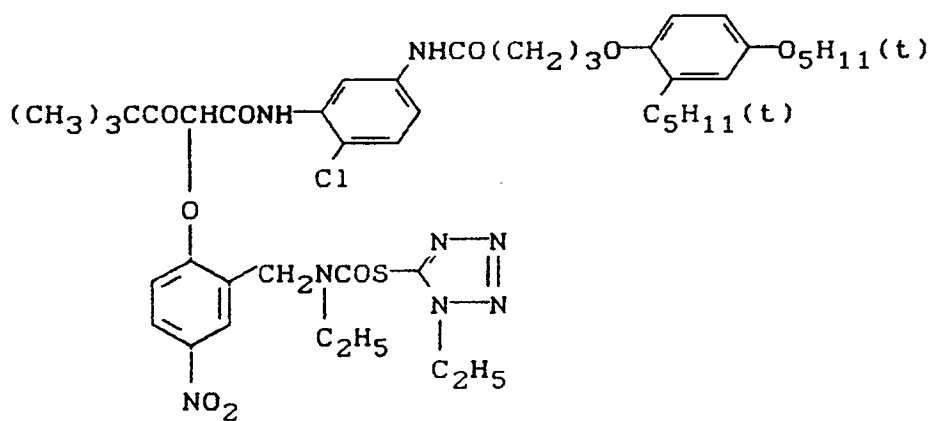
DIR-1 (0,48)



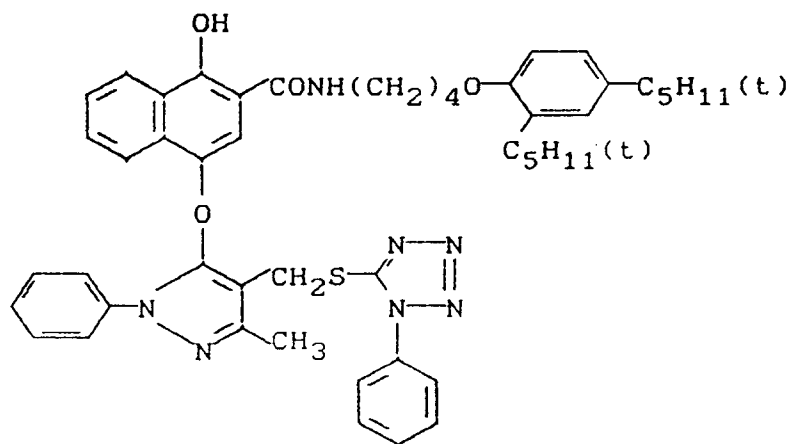
DIR-2 (0,40)



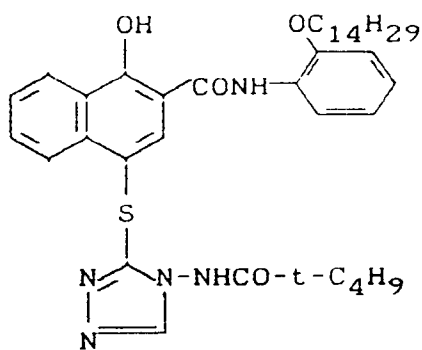
DIR-3 (0,48)



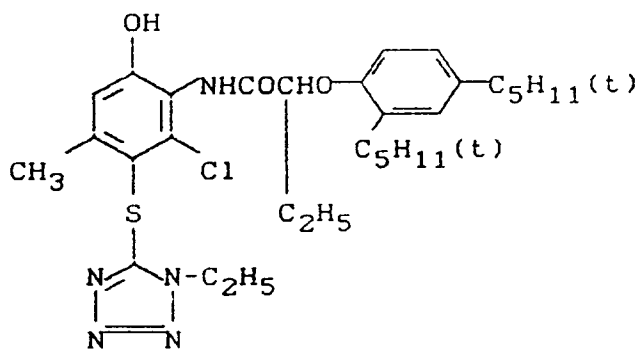
DIR-4 (0,42)



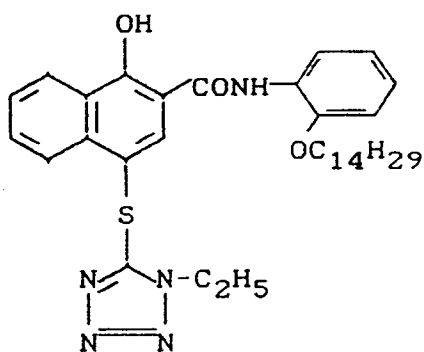
20 DIR-5 (0,76)



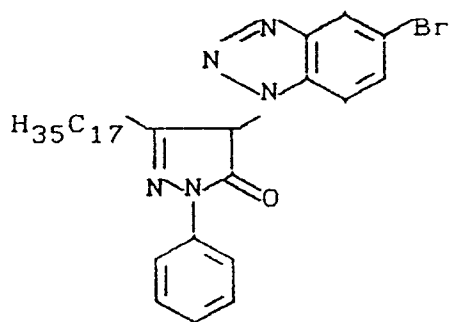
35 DIR-6 (0,48)



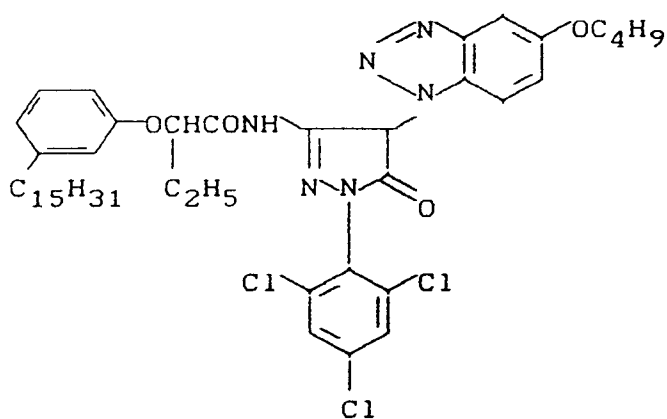
DIR-7 (0,48)



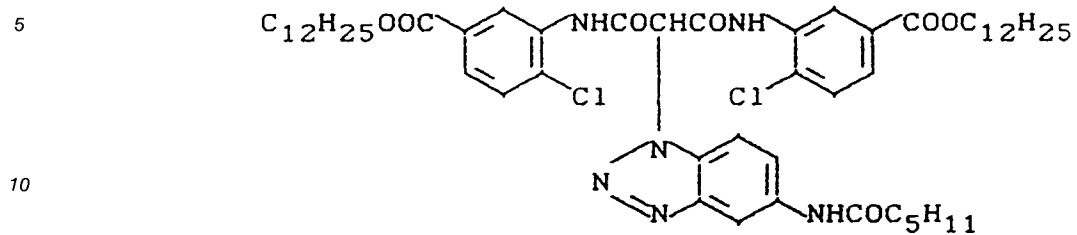
DIR-8 (0,90)



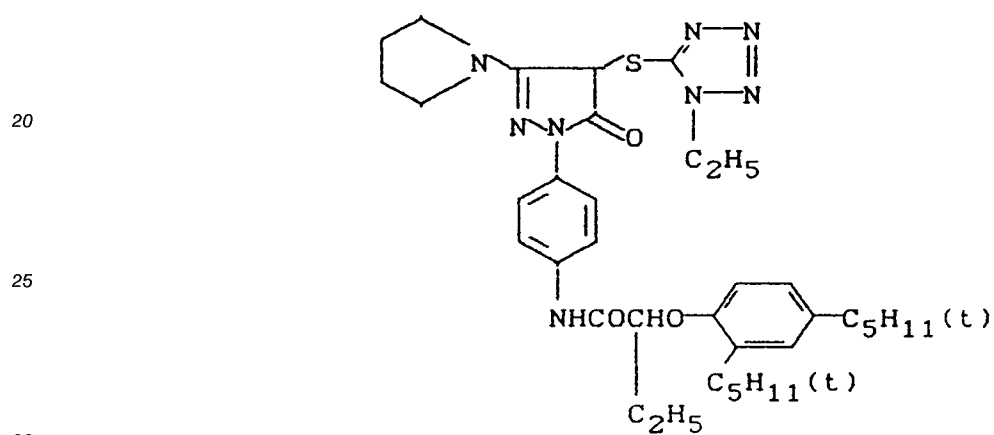
DIR-9 (0,70)



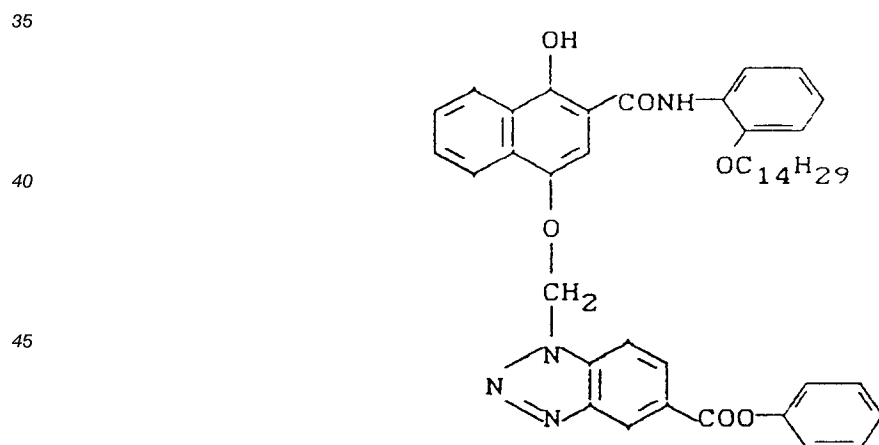
DIR-10 (0,84)



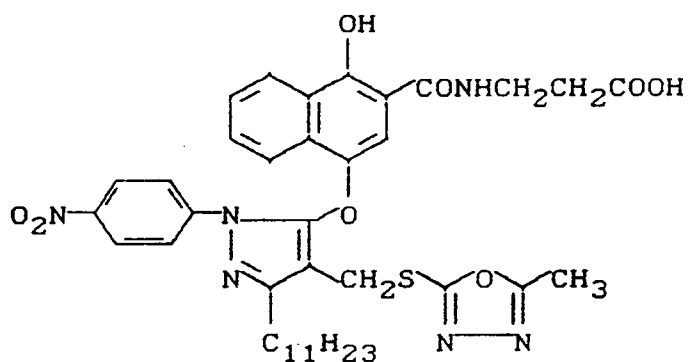
15 DIR-11 (0,48)



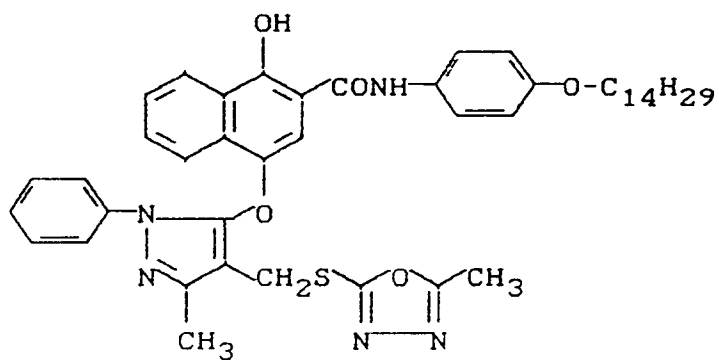
DIR-12 (0,74)



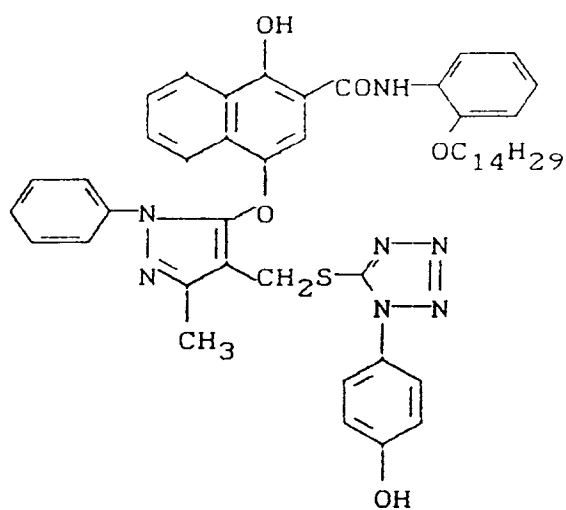
DIR-13 (0,45)



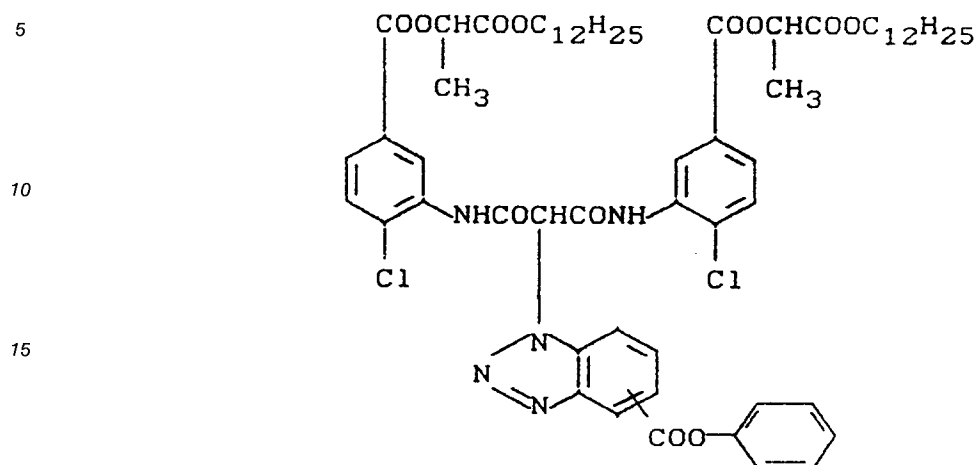
DIR-14 (0,45)



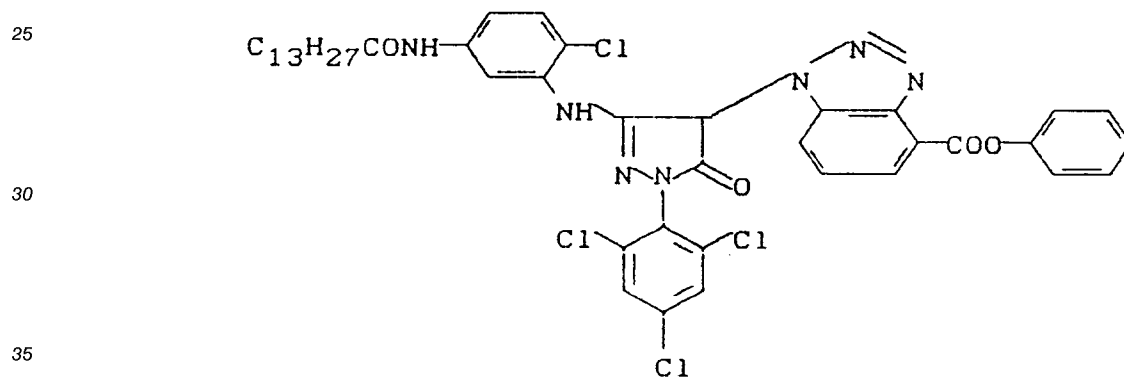
DIR-15 (0,59)



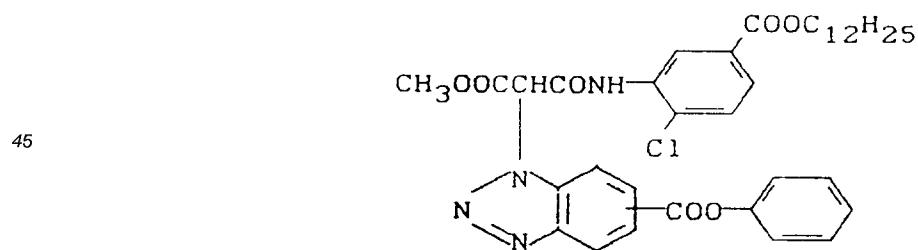
DIR-16 (0,74)



DIR-17 (0,74)



DIR-18 (0,74)

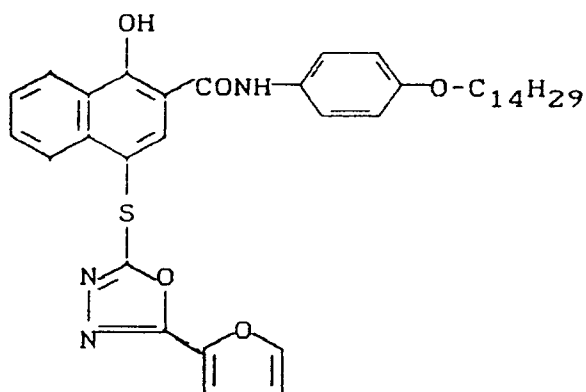


DIR-19 (0,54)

5

10

15

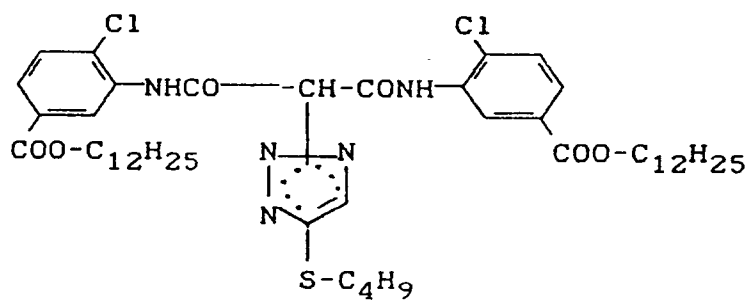


DIR-20 (0,67)

20

25

30



DIR-21 (0,76)

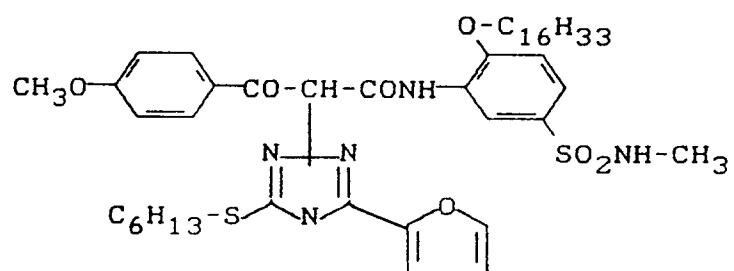
35

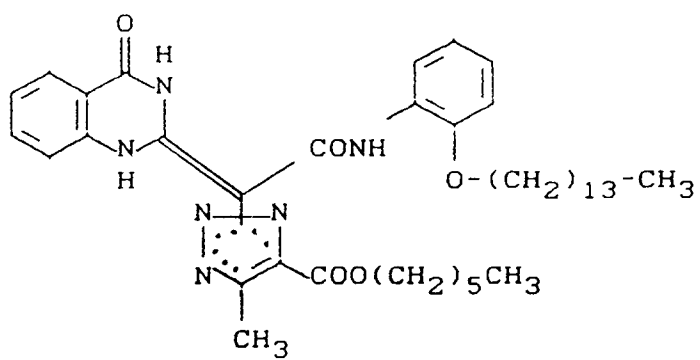
40

45

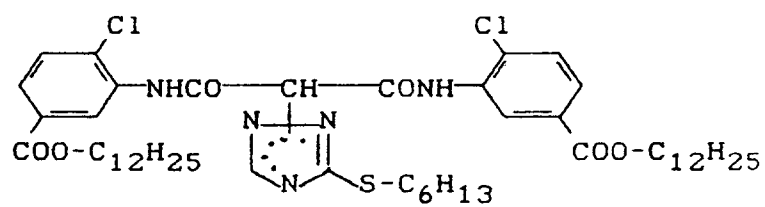
50

55

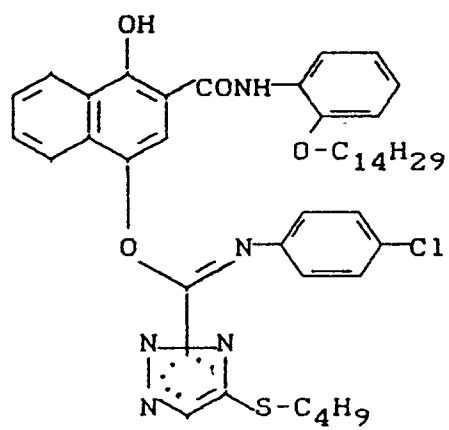




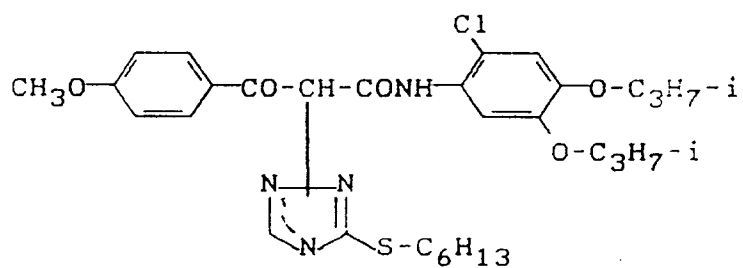
DIR-23 (0,62)



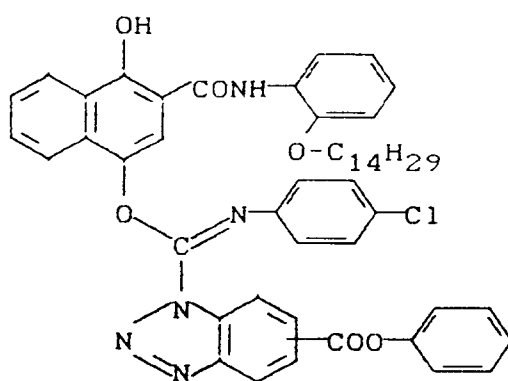
DIR-24 (0,67)



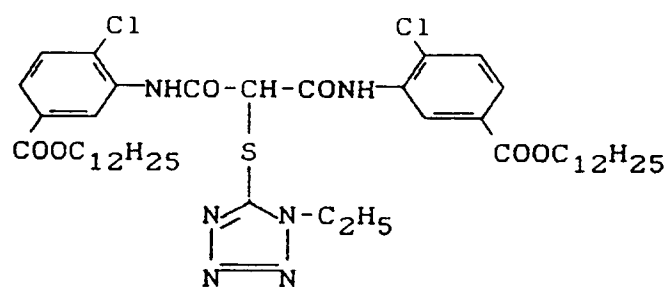
DIR-25 (0,62)



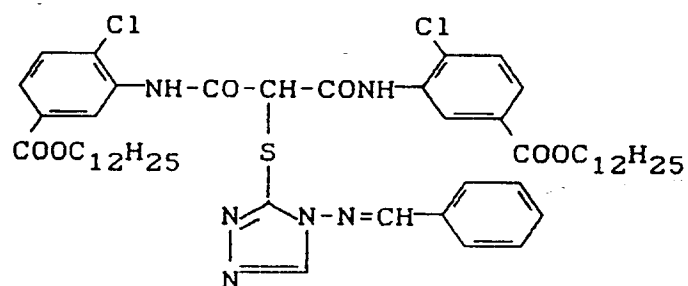
DIR-26 (0,74)



DIR-27 (0,48)



DIR-28 (0,52)

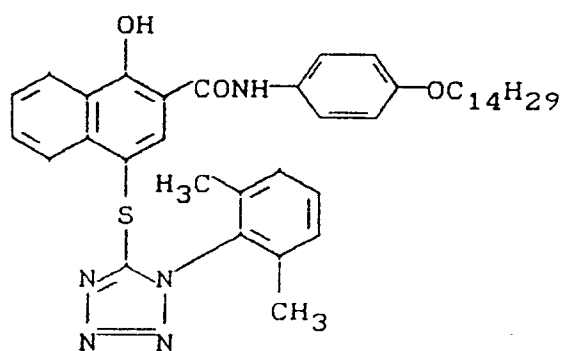


DIR-29 (0,78)

5

10

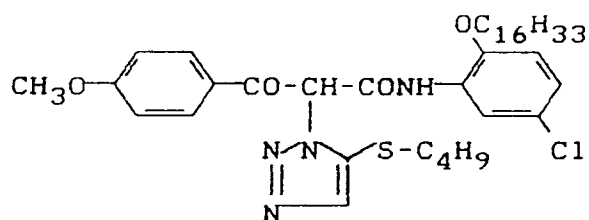
15



DIR-30 (0,67)

20

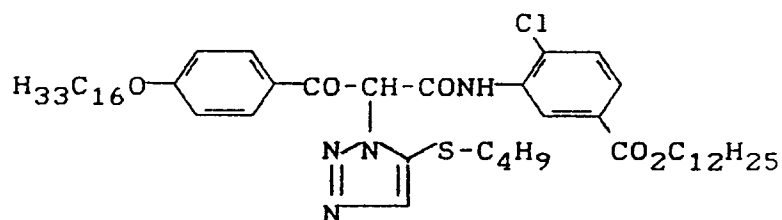
25



30 DIR-31 (0,67)

35

40

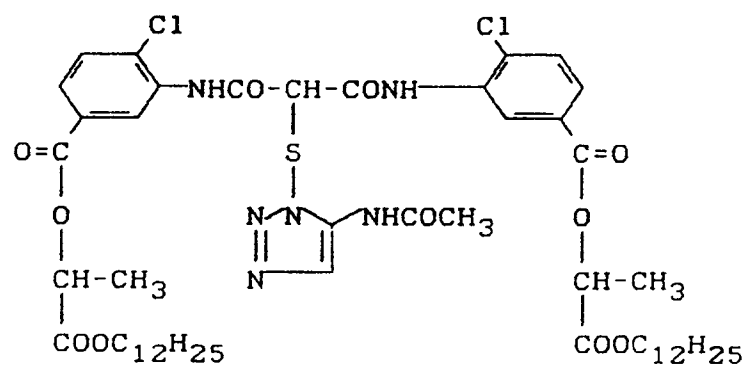


DIR-32 (0,85)

45

50

55



Bei dem Silberhalogenid, sofern es nicht den anspruchsgemäßen Parametern genügen muß, kann es sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z. B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Es können aber auch plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevorzugt wenigstens 5 : 1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Die Schichten können auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke größer als 5 : 1 ist, z. B. 12 : 1 bis 30 : 1.

Die mittlere Korngröße der Emulsionen, ausgedrückt als Durchmesser der volumengleichen Kugel, liegt vorzugsweise zwischen 0,15 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.

Besonders bevorzugt werden monodisperse Emulsionen, bei denen 70 % der den Emulsionskörnern hinsichtlich des Volumens gleichen Kugeln Durchmesser aufweisen, die zwischen dem 0,8-fachen und 1,3-fachen des häufigsten Kugeldurchmessers liegen.

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

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 eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyklen, z. B. Mercapto-benzthiazole, Mercapto-benzimidazole, Mercapto-tetrazole, Mercapto-thiadiazole, Mercapto-pyrimidine, 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, anderen Edelmetallverbindungen, Reduktionsmitteln und/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.).

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

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

Farbfotografische Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Emulsionsschicht. Diesen Emulsionsschichten werden nicht diffundierende monomere oder polymere Farbkuppler zugeordnet, die sich in der gleichen Schicht oder in einer dazu benachbarten Schicht befinden können. Gewöhnlich werden den rotempfindlichen Schichten Blaugrünkuppler, den grünempfindlichen Schichten Purpurkuppler und den blauempfindlichen Schichten Gelbkuppler zugeordnet, wobei erfindungsgemäß Purpurkuppler der Formel (I) oder (II) ausschließlich oder im Gemisch mit anderen nachfolgend beschriebenen Purpurkupplern verwendet werden.

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

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

bekannt sind.

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

5 Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind solche zu rechnen, die farblos sind, als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird (Maskenkuppler), beispielsweise Rotmaskenkuppler aus einem Blaugrünkuppler und einem über ein Sauerstoffatom und
10 gegebenenfalls ein Bindeglied in der Kupplungsstelle gebundenen Farbstoff mit einer Absorption im Bereich 510 bis 590 nm, die Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbwentwickleroxidaionsprodukten im wesentlichen farblose Produkte ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind auch die erfindungsgemäß zu verwendenden DIR-Kuppler mit Inhibitoren hoher Diffusibilität zu zählen.

15 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.

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

Methoden zum Einbringen von in Wasser im wesentlichen unlöslichen Verbindungen durch Mahlverfahren sind beispielsweise in DE-A-2 609 741 und DE-A-2 609 742 beschrieben.

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

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

Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Gießlösung eingebracht werden. Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A-2 541 230, DE-A-2 541 274, DE-A-2 835 856, EP-A-O 014 921, EP-A-O 069 671, EP-A-O 130 115, US-A-4 291 113.

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

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

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

Die Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung können sich diese hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, insbesondere was Art und Menge der Silberhalogenidkörnchen betrifft unterscheiden. Im allgemeinen wird die Teilschicht mit höherer Empfindlichkeit von Träger entfernter angeordnet sein als die
45 Teilschicht mit geringerer Empfindlichkeit. Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung können zueinander benachbart oder durch andere Schichten, z.B. durch Schichten anderer spektraler Sensibilisierung getrennt sein. So können z.B. alle hochempfindlichen und alle niedrigempfindlichen Schichten jeweils zu einem Schichtpaket zusammengefaßt sein (DE-A 1 958 709, DE-A 2 530 645, DE-A 2 622 922).

50 Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandhalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger und anderes enthalten.

UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen einerseits die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch UV-reiches Tageslicht schützen und andererseits als Filterfarbstoffe das UV-Licht im Tageslicht bei der Belichtung absorbieren und so die Farbwiedergabe eines Films verbessern. Üblicherweise werden für die
55 beiden Aufgaben Verbindungen unterschiedlicher Struktur eingesetzt. Beispiele sind arylsubstituierte Benzotriazolverbindungen (US-A 3 533 794), 4-Thiazolidonverbindungen (US-A 3 314 794 und 3 352 681), Benzophenonverbindungen (JP-A 2784/71), Zimtsäureesterverbindungen (US-A 3 705 805 und 3 707 375), Butadienverbindungen (US-A 4 045 229) oder Benzoxazolverbindungen (US-A 3 700 455).

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

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

Geeignete Weißtöner sind z.B. in Research Disclosure Dezember 1978, Seite 22 ff, Referat 17 643, Kapitel V beschrieben.

Bestimmte Bindemittelschichten, insbesondere die vom Träger am weitesten entfernte Schicht, aber auch gelegentlich Zwischenschichten, insbesondere, wenn sie während der Herstellung die vom Träger am weitesten entfernte Schicht darstellen, können fotografisch inerte Teilchen anorganischer oder organischer Natur enthalten, z.B. als Mattierungsmittel oder als Abstandshalter (DE-A 3 331 542, DE-A 3 424 893, Research Disclosure Dezember 1978, Seite 22 ff, Referat 17 643, Kapitel XVI).

Der mittlere Teilchendurchmesser der Abstandshalter liegt insbesondere im Bereich von 0,2 bis 10 μm . Die Abstandshalter sind wasserunlöslich und können 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.

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

Vorzugsweise werden die Bindemittel des erfindungsgemäßen Materials mit Soforthärtern gehärtet.

Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach 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.

35 Beispiel 1 (Vergleich)

Schichtaufbau 1A

Auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat wurden jeweils folgende Schichten in der hier angegebenen Reihenfolge aufgetragen.

Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m^2 . Für den Silberhalogenidauftrag werden die äquivalenten Mengen an AgNO_3 angegeben.

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

45 1. Schicht (Antihalo-Schicht)

0,2 g schwarzes kolloidales Silber,

1,2 g Gelatine

50 0,1 g UV-Absorber UV 1

0,2 g UV-Absorber UV 2

0,02 g Trikresylphosphat

0,03 g Dibutylphthalat (DBP)

55 2. Schicht (Mikrat-Zwischenschicht)

0,25 g AgNO_3 einer AgBrI-Emulsion; mittlerer Korndurchmesser 0,07 μm , 0,5 Mol-% Iodid;

1,0 g Gelatine

0,05 g farbiger Kuppler RM 1
0,10 g Trikresylphosphat (TKP)

3. Schicht (niedrigempfindliche rotsensibilisierte Schicht)

5

2,2 g AgNO₃ einer rotsensibilisierten AgBrI-Emulsion; 8,5 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,20 µm
2,0 g Gelatine
0,6 g farbloser Blaugrünkuppler C 1 emulgiert in 0,5 g TKP
50 mg farbiger Blaugrünkuppler RM 1 und
10 80 mg DIR-Kuppler DIR 16 emulgiert in 80 mg TKP

4. Schicht (hochempfindliche rotsensibilisierte Schicht)

15

2,8 g AgNO₃ einer rotsensibilisierten AgBrI-Emulsion; 8,5 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm
1,8 g Gelatine
0,15 g farbloser Blaugrünkuppler C 2 emulgiert mit 0,15 g DBP

5. Schicht (Trennschicht)

20

0,7 g Gelatine
0,2 g 2,5-Diisooctylhydrochinon emulgiert mit 0,15 g DBP

6. Schicht (niedrigempfindliche grünsensibilisierte Schicht)

25

1,8 g AgNO₃ einer grünsensibilisierten AgBrI-Emulsion mit 8,5 Mol-% Iodid und einem mittleren Korndurchmesser 0,20 µm
1,6 g Gelatine
0,6 g Purpurkuppler M 1 und
50 mg Maskenkuppler YM 1 emulgiert mit 50 mg TKP,
30 30 mg DIR-Kuppler DIR 30 emulgiert in 20 mg DBP

7. Schicht (hochempfindliche grünsensibilisierte Schicht)

35

2,2 g AgNO₃ einer grünsensibilisierten AgBrI-Emulsion mit 8,5 Mol-% Iodid und einem mittleren Korndurchmesser von 0,7 µm
1,4 g Gelatine
0,15 g Purpurkuppler M 2 emulgiert mit 0,45 g TKP,
30 mg Maskenkuppler YM 1 emulgiert mit 30 mg TKP

40

8. Schicht (Trennschicht)

0,5 g Gelatine
0,1 g 2,5-Diisooctylhydrochinon emulgiert mit 0,08 g DBP

45

9. Schicht (Gelbfilterschicht)

0,2 g Ag (gelbes kolloidales Silbersol)
0,9 g Gelatine
0,2 g 2,5-Diisooctylhydrochinon emulgiert mit 0,16 g DBP

50

10. Schicht (niedrigempfindliche blauempfindliche Schicht)

55

0,6 g AgNO₃ einer blausensibilisierten AgBrI-Emulsion mit 8,5 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,20 µm
0,85 g Gelatine
0,7 g Gelbkuppler Y 1 emulgiert mit 0,7 g TKP,
0,15 g DIR-Kuppler DIR 16 emulgiert mit 0,5 g TKP

11.Schicht (hochempfindliche blauempfindliche Schicht)

1,0 g AgNO₃ einer blausensibilisierten AgBrI-Emulsion mit 8,5 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,9 μm

5 0,85 g Gelatine

0,3 g Gelbkuppler Y 1 emulgiert mit 0,3 g TKP,

12.Schicht (Schutz- und Härtungsschicht)

10 0,5 g einer Mikrat-Ag(Br,I)-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,07 μm, 0,5 Mol-% Iodid,

1,2 g Gelatine

0,4 g Härtungsmittel H 1

1,0 g Formaldehydfänger F 1

15 Schichtaufbauten 1B bis 1H

Analog Schichtaufbau 1A wurden die Schichtaufbauten 1B bis 1H mit den aus Tabelle 1 ersichtlichen Änderungen in der 6., 7., 10. und 11. Schicht hergestellt. Die Gießlösungen für die 6. und 10. Schicht der Schichtaufbauten 1A, 1C, 1E und 1G wurden vor Beguß nicht digeriert, diejenigen der Schichtaufbauten 1B, 20 1D, 1F und 1H wurden 12 Stunden bei 40 °C digeriert.

Die Materialien der Schichtaufbauten 1A bis 1H wurden, wie nachstehend angegeben, einmal mit blauem und einmal mit grünem Licht hinter einem grauen Stufenkeil zur sensitometrischen Messung der Farbtrennung belichtet (Methode im Anschluß an die Beispiele) und nach einem Color-Negativ-Verarbeitungsverfahren ("The British Journal of Photography (1974), Seiten 597 und 598) verarbeitet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 eingetragen. Die Angabe der Farbtrennung erfolgt in log (l.t.)-Einheiten.

Methode zur Messung der Schärfe eines Photomaterials über die MTF (= Modulations-Transfer-Funktion) siehe bei C.E.K. Mees und T.H. James, "The Theory of the Photographic Process", 3. Auflage, Mc Millan Co (1966) Seite 512.

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1 zu Beispiel 1

Schichtaufbau	Mol-% I ⁻ in der 7. und 11. Schicht	6. und 10. Schicht		Schichtaufbau	Farbtrennung						Schärfe bei Weißbelichtung (MTF = 50% bei γ Linien/mm)
		Mol-% I ⁻	vor nicht digeriert		vor Beguß bei 40°C digeriert	Blau/Grün bei Blaubelichtung		Grün/Blau bei Grünbelichtung			
						ΔE _{pp} (10%)	ΔE _{pp} (50%)	ΔE _{gb} (10%)	ΔE _{gb} (50%)	ΔE _{gb} (90%)	
1A	8,5	8,5	X		0,86	1,33	1,54	0,78	1,34	1,49	43
1B	8,5	8,5		X	0,86	1,34	1,56	0,79	1,35	1,50	41
1C	8,5	3,0	x		0,85	1,38	1,58	0,76	1,37	1,51	43
1D	8,5	3,0		X	0,87	1,40	1,57	0,78	1,38	1,53	31
1E	3,0	3,0	X		1,35	1,46	1,56	1,20	1,36	1,52	42
1F	3,0	3,0		X	1,34	1,48	1,58	1,22	1,39	1,50	32
1G	3,0	8,5	X		1,37	1,42	1,52	1,24	1,32	1,48	42
1H	3,0	8,5	X		1,36	1,43	1,56	1,22	1,36	1,50	41

Die Schichtaufbauten 1A bis 1F sind Vergleichsaufbauten, die Schichtaufbauten 1G und 1H sind erfindungsgemäß.

Man erkennt aus Tabelle 1, daß die Farbtrennungen Blau/Grün (ΔE_{pp}) bei Blaubelichtung und Grün/Blau (ΔE_{gb}) bei Grünbelichtung im Bereich niedriger Farbdichten (10 %) bei den Aufbauten (1A bis 1D) mit hohem Jodidgehalt in der 7. und 11. Schicht deutlich niedriger sind als bei den Schichtaufbauten (1E bis 1H) mit niedrigem Jodidgehalt in diesen Schichten, wogegen der Jodidgehalt der 6. und 10. Schicht auf die

Farbtrennungen im gesamten Farbdichtebereich überraschenderweise kaum einen Einfluß hat.

Die Schärfe blieb andererseits nach Digestion der Gießlösungen nur bei denjenigen Schichtaufbauten (1B und 1H) unverändert, bei denen die feinen Körner der 6. und 10. Schicht einen hohen Jodidgehalt aufwiesen. Bei den Aufbauten 1D und 1F hatten sich die jodidarmen feinen Körner durch die Digestion auf Korngrößen $>0,25\ \mu$ vergrößert.

Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 wurden auf einem transparenten Schichtträger folgende Schichtaufbauten hergestellt:

Schichtaufbau 2 A (Erfindung)

15	Schicht 1	(Antihaloschicht) schwarzes kolloidales Silbersol mit 0,2 g Ag 1,2 g Gelatine 0,1 g UV-Absorber UV-1 0,2 g UV-Absorber UV-2
20		0,02 g Trikresylphosphat (TKP) 0,03 g Dibutylphthalat (DBP)
	Schicht 2	(Mikrat-Zwischenschicht) Mikrat-Silberbromidiodidemulsion (0,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser $0,07\ \mu\text{m}$) aus
25		0,25 g AgNO_3 , mit 1,0 g Gelatine
	Schicht 3	(1. rotsensibilisierte Schicht, gering empfindlich) rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (5,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser $0,22\ \mu\text{m}$) aus
30		1,20 g AgNO_3 , mit 1,15 g Gelatine 0,52 g Blaugrünkuppler C-1 0,03 g Rotmaske RM-1 0,04 g DIR-Kuppler DIR-31
35		0,35 g TKP 0,25 g DBP
	Schicht 4	(2. rotsensibilisierte Schicht, mittelempfindlich) rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (4,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser $0,52\ \mu\text{m}$) aus
40		1,62 g AgNO_3 , mit 1,40 g Gelatine 0,45 g Blaugrünkuppler C-3 0,02 g Rotmaske RM-1 0,05 g DIR-Kuppler DIR-31
45		0,30 g TKP 0,25 g DBP
	Schicht 5	(3. rotsensibilisierte Schicht, hochempfindlich) rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (3,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser $0,85\ \mu\text{m}$) aus 1,53 g AgNO_3 , mit
50		1,24 g Gelatine 0,17 g Blaugrünkuppler C-4 0,03 g Rotmaske RM-1 0,10 g TKP 0,08 g DBP
55	Schicht 6	(Zwischenschicht) 0,8 g Gelatine 0,05 g 2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon 0,05 g TKP 0,05 g DBP

EP 0 635 758 A1

5	Schicht 7	(1. grünsensibilisierte Schicht, gering empfindlich) grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (9 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,20 μm) aus 1,06 g AgNO_3 , mit 0,85 g Gelatine
		0,36 g Purpurkuppler M-1
		0,04 g Gelbmaske YM-1
		0,04 g DIR-Kuppler DIR-32
	Schicht 8	(2. grünsensibilisierte Schicht, mittelempfindlich) grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (4 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,55 μm) aus 1,25 g AgNO_3 , mit 1,05 g Gelatine
10		0,38 g Purpurkuppler M-1
		0,05 g Gelbmaske YM-1
		0,04 g DIR-Kuppler DIR-32
		0,35 g TKP
		0,15 g DBP
15	Schicht 9	(3. grünempfindliche Schicht, hochempfindlich) grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (2,8 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,82 μm) aus 1,45 g AgNO_3 , mit 1,1 g Gelatine
		0,05 g Purpurkuppler M-3
		0,02 g Gelbmaske YM-1
		0,10 g TKP
		0,10 g DBP
20	Schicht 10	(Gelbfilterschicht) gelbes kolloidales Silbersol mit 0,04 g Ag, 0,8 g Gelatine
		0,15 g 2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon
		0,40 g TKP
	Schicht 11	(1. blauempfindliche Schicht, gering empfindlich) blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (10 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,18 μm) aus 0,70 g AgNO_3 , mit 1,2 g Gelatine
		0,9 g Gelbkuppler Y-2
25		0,10 g DIR-Kuppler DIR-31
		0,70 g TKP
		0,20 g DBP
	Schicht 12	(2. blauempfindliche Schicht, mittelempfindlich), blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,5 μm) aus 0,4 g AgNO_3 , mit 0,51 g Gelbkuppler Y-2
		0,85 g Gelatine
30		0,10 g DIR-Kuppler DIR-31
		0,40 g TKP
		0,20 g DBP
	Schicht 13	(3. blauempfindliche Schicht, hochempfindlich) blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (3,8 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 1,20 μm) aus 0,81 g AgNO_3 , mit 0,25 g Gelbkuppler Y-3 1,0 g Gelatine
		0,20 g TKP
35	Schicht 14	(Schutz- und Härtungsschicht) Mikrat-Silberbromidiodidemulsion (0,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,04 μm) aus

0,5 g AgNO₃ mit
1,2 g Gelatine
0,4 g Härtungsmittel H-2
1,0 g Formaldehydfänger F1

5 Zusätzlich zu diesem (erfindungsgemäßen) Schichtaufbau 2A wurden noch drei Vergleichsaufbauten (2B, 2C und 2D) hergestellt mit folgenden Änderungen:

Schichtaufbau 2B wie Schichtaufbau 2A, jedoch in der 7. Schicht Körner mit einem mittleren Korndurchmesser von 0,35 µm und in der 11. Schicht Körner mit einem mittleren Korndurchmesser von 0,35 µm.

Schichtaufbau 2C wie Schichtaufbau 2A, jedoch mit Vergleichs-DIR-Kupplern

10 in der 3. Schicht 0,04 g DIR-V-1 statt 0,04 g DIR-31

in der 4. Schicht 0,05 g DIR-V-1 statt 0,05 g DIR-31

in der 7. Schicht 0,04 g DIR-V-2 statt 0,04 g DIR-32

in der 8. Schicht 0,04 g DIR-V-2 statt 0,04 g DIR-32

in der 11. Schicht 0,10 g DIR-V-3 statt 0,10 g DIR-31

15 in der 12. Schicht 0,10 g DIR-V-3 statt 0,10 g DIR-31

Schichtaufbau 2D wie Schichtaufbau 2A, jedoch mit den Änderungen wie Schichtaufbauten 2B und 2C.

Die Schichtaufbauten 2A bis 2D des Beispiels 2 wurden gemäß Beispiel 1 belichtet, verarbeitet und ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

20 Man erkennt aus dieser Tabelle 2, daß hohe Farbtrennung und gute Schärfe gleichzeitig nur bei dem erfindungsgemäßen Aufbau 2A erhalten werden.

25

30

35

40

45

50

55

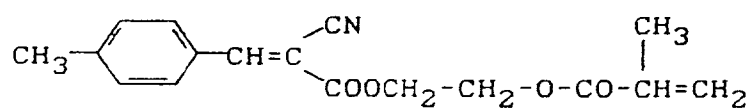
Tabelle 2 zu Beispiel 2

Schicht auf- bau	DIR-Kuppler in der			mittlerer Korndurchmesser in der		Farbtrennung						Schärfe bei Weiß- belichtung (MTF = 50% bei γ Linien/mm)
	3. und 4. Schicht	7. und 8. Schicht	11. und 12. Schicht	7. Schicht	11. Schicht	Blau/Grün bei Blaubelichtung			Grün/Blau bei Grünbelichtung			
						ΔE _{pp} (10%)	ΔE _{pp} (50%)	ΔE _{pp} (90%)	ΔE _{gb} (10%)	ΔE _{gb} (50%)	ΔE _{gb} (90%)	
2A (Erfin- dung)	DIR-31	DIR-32	DIR-31	0,20 μm	0,18 μm	1,38	1,48	1,52	1,40	1,49	1,55	52
2B (Ver- gleich)	DIR-31	DIR-32	DIR-31	0,35 μm	0,35 μm	1,36	1,44	1,50	1,42	1,46	1,48	38
2C (Ver- gleich)	DIR-V-1	DIR-V-2	DIR-V-3	0,20 μm	0,18 μm	1,05	1,22	1,30	1,15	1,20	1,45	40
2D (Ver- gleich)	DIR-V-1	DIR-V-2	DIR-V-3	0,35 μm	0,35 μm	1,07	1,25	1,32	1,10	1,22	1,42	32

Strukturformeln der verwendeten Substanzen:

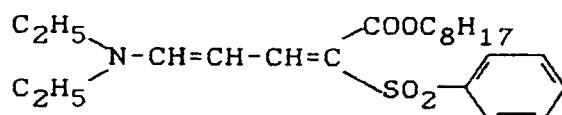
UV-1

Copolymerisat aus 70 Gew.-% der Verbindung der Formel

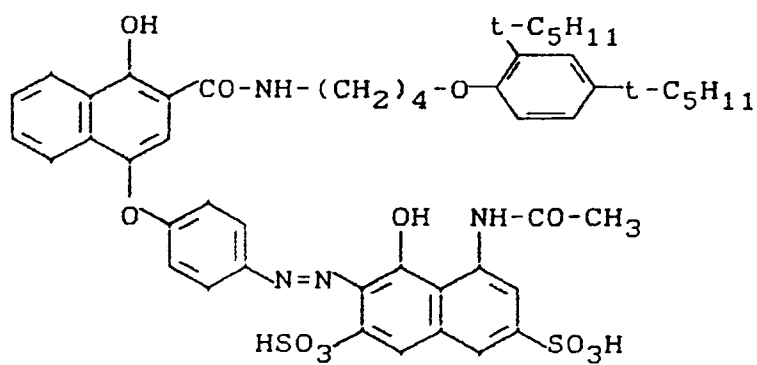


und 30 Gew.-% Methylmethacrylat

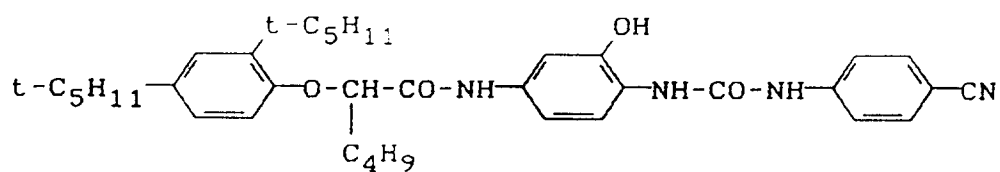
UV-2



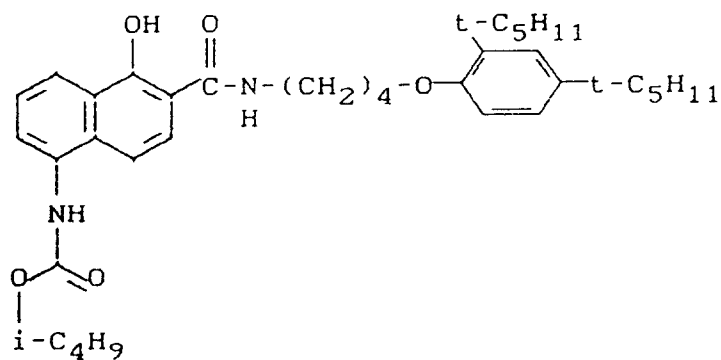
RM-1



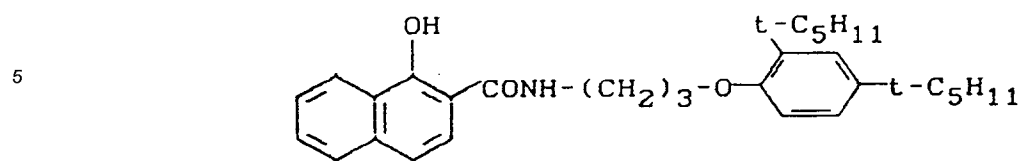
C-1



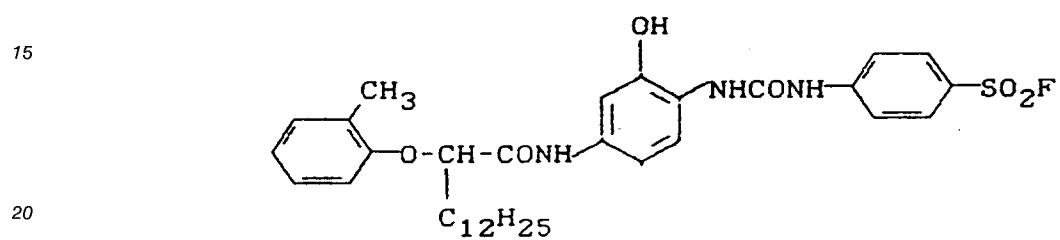
C-2



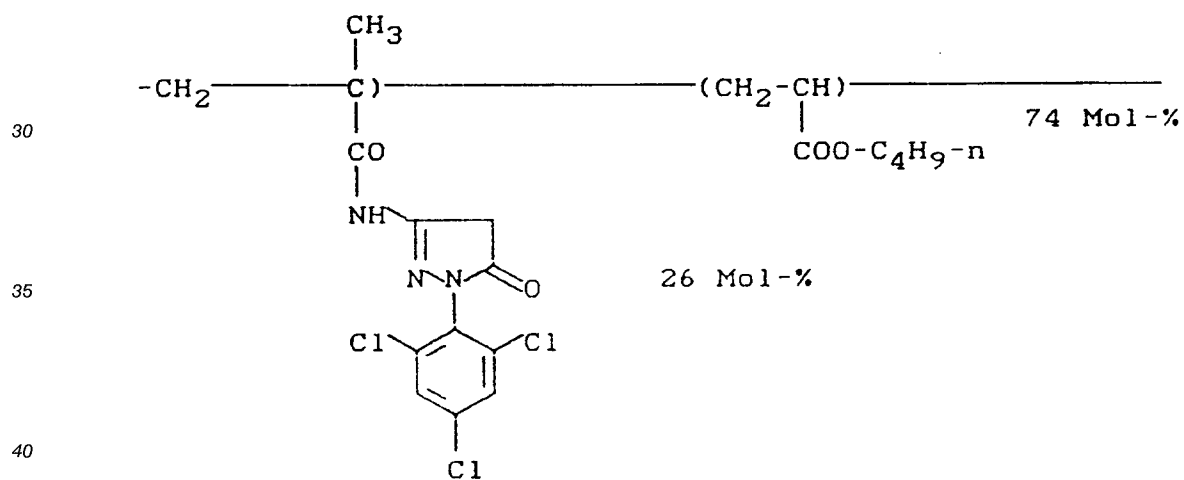
C-3



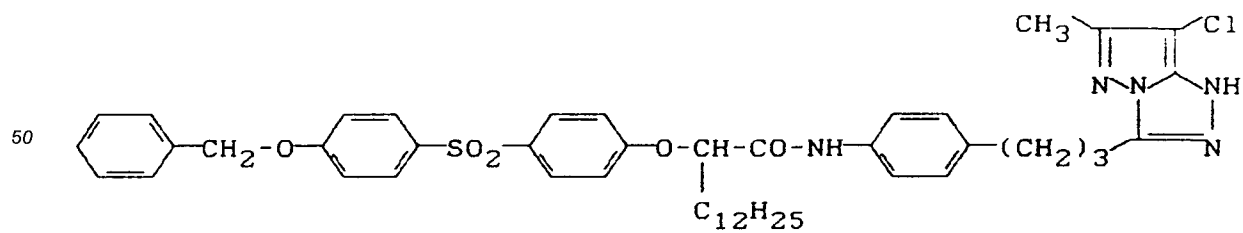
C-4



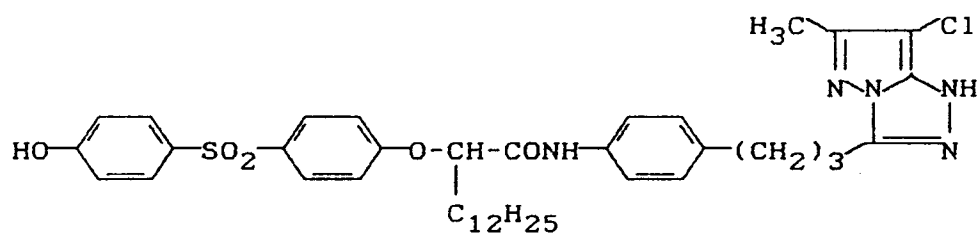
M-1



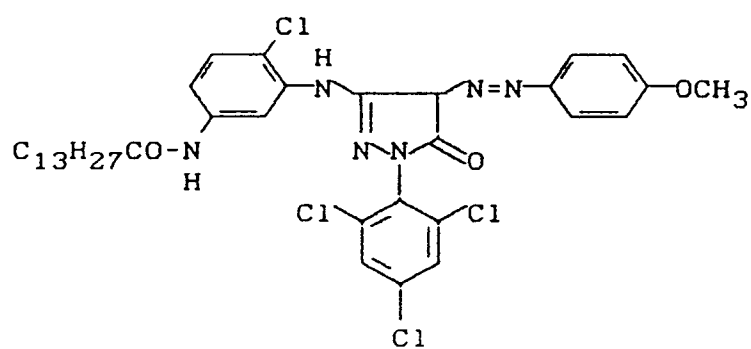
M-2



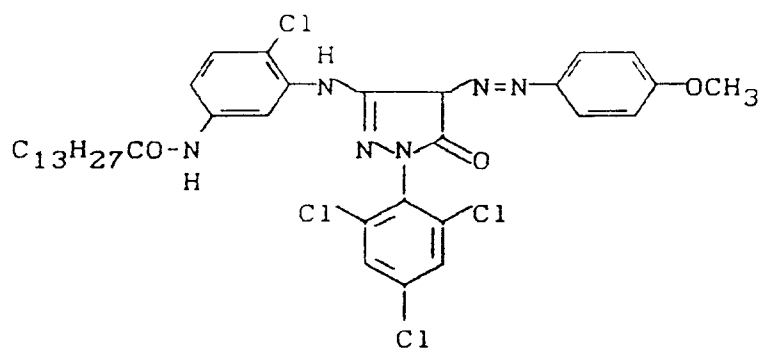
M-3



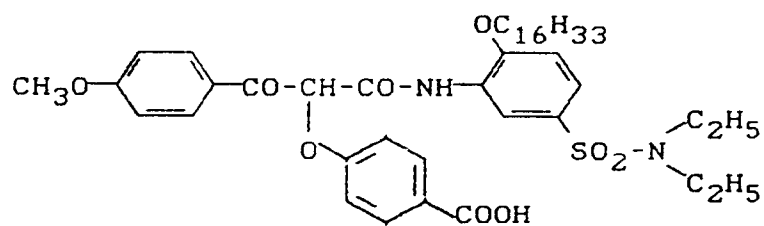
YM 1



YM 1

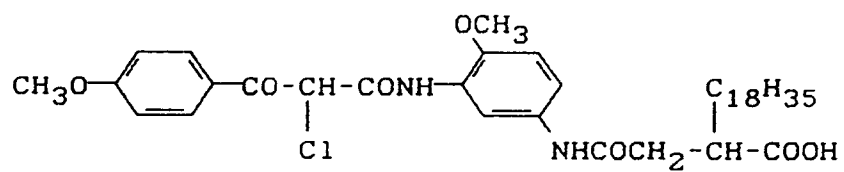


Y-1



Y-2

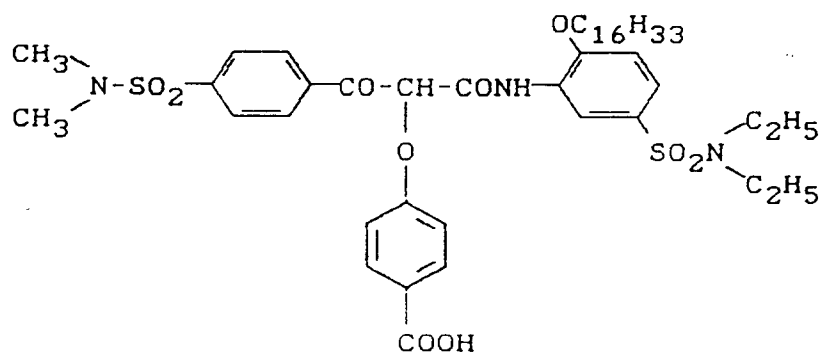
5



10

Y-3

15

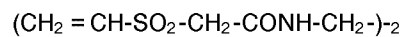


20

25

H-1

30



35

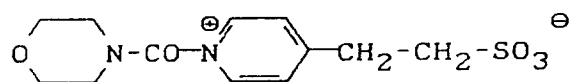
40

45

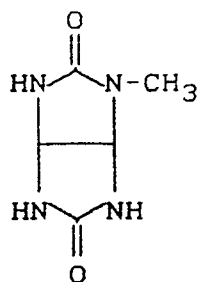
50

55

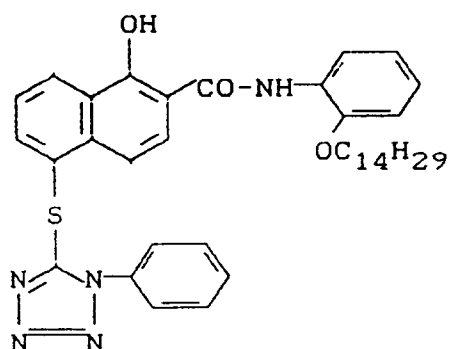
H-2



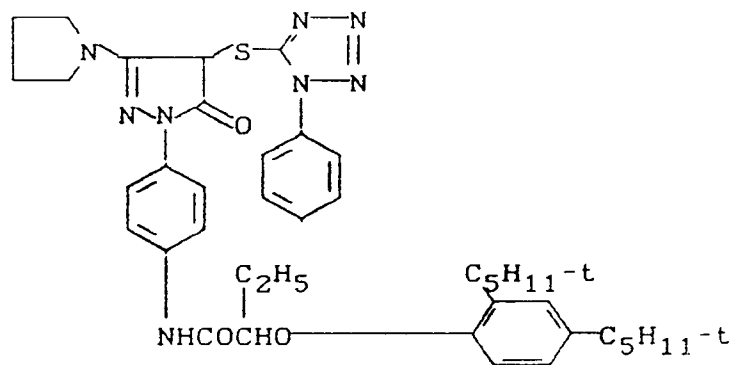
F-1



DIR-V1 (0,08)



DIR-V2 (0,08)

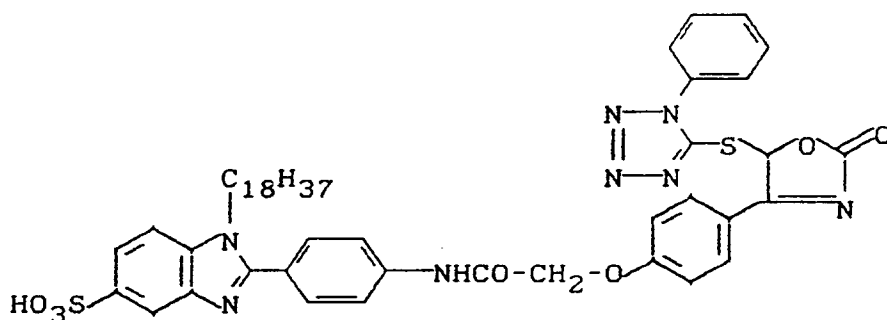


DIR-V3 (0,08)

5

10

15



Sensitometrische Methode zur Messung der "Farbtrennung"

In einem Diagramm Farbdichte D gegen Belichtung ($\log I \cdot t$) werden die drei Farbdichtekurven (gb, pp, bg) aufgetragen, wie sie nach Weißbelichtung ($t = 1/100$ Sekunden hinter Tageslichtfilter und einem grauen Stufenkeil) an einem Color-Negativ-Film erhalten worden sind.

Zusätzlich werden die gb- und pp-Kurven nach Belichtung mit blauem Licht hinter einem schwarzen Stufenkeil eingezeichnet, wobei die Intensität des blauen Lichts so gewählt wurde, daß die gb-Kurven bei Weißbelichtung und Blaubelichtung in der Schwelle zusammenfallen. Dabei bedeuten gb Gelb, pp Purpur und bg Blaugrün.

Die Begrenzung der Farbtrennung Blau/Grün bei Blaubelichtung durch die Blau-Nebenempfindlichkeit des grünempfindlichen Emulsionssystems in den pp-Schichten ergibt sich dann aus dem $\log(I \cdot t)$ -Abstand der pp-Kurve bei Blaubelichtung gegenüber derjenigen bei Grünbelichtung.

Dieser Abstand um $\Delta \log(I \cdot t)$ wurde bei 10 %, 50 % und 90 % des Dichtebereichs zwischen D_{Min} und D_{Max} gemessen, d.h.

- ΔE (10%) zwischen den Punkten A und B bei der pp-Farbdichte

$$= D_{\text{Min}}(\text{pp}) + 0,1 [D_{\text{Max}}(\text{pp}) - D_{\text{Min}}(\text{pp})]$$

- ΔE (50%) zwischen den Punkten A' und B' bei der pp-Farbdichte

$$= D_{\text{Min}}(\text{pp}) + 0,5 [D_{\text{Max}}(\text{pp}) - D_{\text{Min}}(\text{pp})]$$

- ΔE (90%) zwischen den Punkten A'' und B'' bei der pp-Farbdichte

$$= D_{\text{Min}}(\text{pp}) + 0,9 [D_{\text{Max}}(\text{pp}) - D_{\text{Min}}(\text{pp})]$$

und in die Tabellen 1 und 2 eingetragen.

Patentansprüche

45

1. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit wenigstens zwei blauempfindlichen, gelbkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher fotografischer Empfindlichkeit, wenigstens zwei grünempfindlichen, purpurkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher fotografischer Empfindlichkeit und wenigstens zwei rot empfindlichen, blaugrünkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher fotografischer Empfindlichkeit, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionen der höchstempfindlichen blauempfindlichen und der höchstempfindlich grünempfindlichen Schichten einen Iodidgehalt ≤ 4 Mol-% und eine mittlere Teilchengröße $\geq 0,65 \mu\text{m}$ und die Silberhalogenidemulsionen der niedrigstempfindlich blauempfindlichen und der niedrigstempfindlich grünempfindlichen Schichten einen Iodidgehalt ≥ 8 Mol-% und eine mittlere Teilchengröße $\leq 0,3 \mu\text{m}$ aufweisen und das wenigstens je eine DIR-Verbindung in wirksamer Menge enthält, deren Inhibitor eine Diffusibilität von $\geq 0,4$ aufweist, wobei die Teilchengröße angegeben ist als der Durchmesser der volumengleichen Kugel.

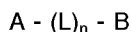
50

55

2. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Iodidgehalt der höchstempfindlich blau- und grünempfindlichen Emulsionen 1 bis 4 Mol-% und der niedrigstempfindlich blau- und grünempfindlichen Emulsionen 8 bis 11 Mol-% beträgt.

5 3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mittleren Teilchengrößen der höchstempfindlichen blau- und grünempfindlichen Emulsionen 0,65 bis 1,30 μm und der niedrigstempfindlichen blau- und grünempfindlichen Emulsionen 0,1 bis 0,25 μm beträgt.

10 4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die DIR-Verbindung der Formel



entspricht, worin

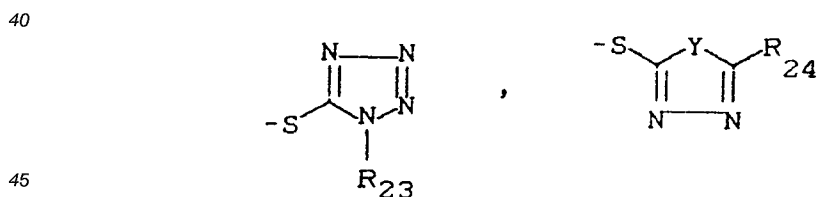
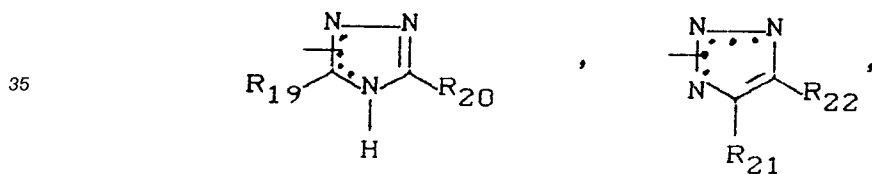
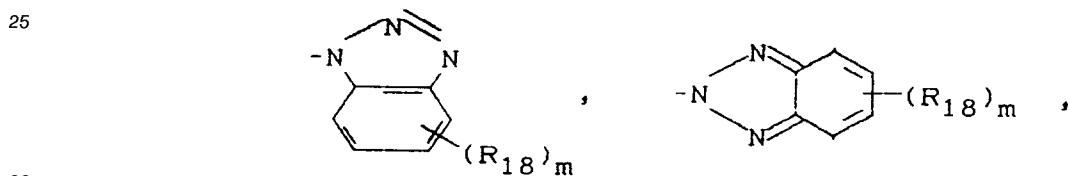
15 A den Rest einer Verbindung, die bei Reaktion mit dem Oxidationsprodukt des Farentwicklers die Gruppe $-(L)_n-B$ in Freiheit setzt,

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

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

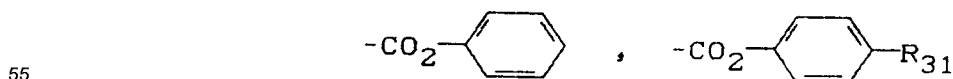
20 n 0 oder 1 bedeuten.

5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß B den folgenden Formeln entspricht



wobei

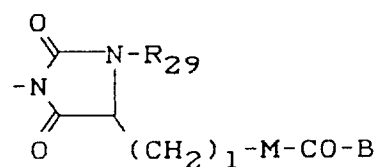
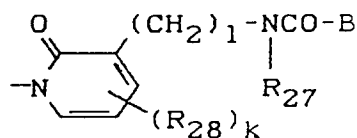
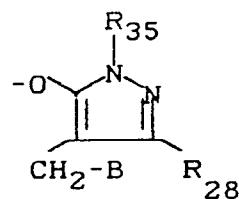
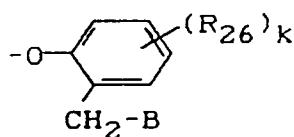
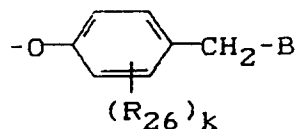
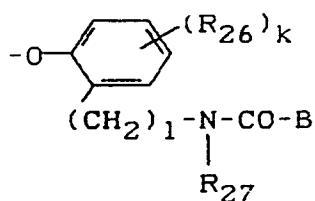
50 Y O, S oder NR_{25} und
 R_{18} H, einen unsubstituierten oder substituierten, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, Halogen, $-\text{NHCOR}_{31}$, $-\text{OR}_{31}$,

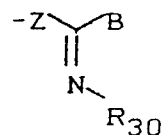
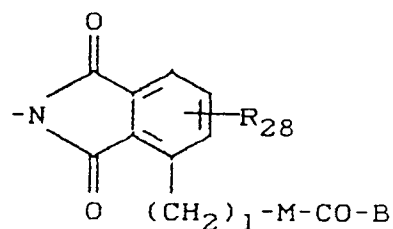
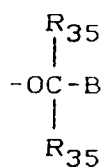


oder $-\text{COOR}_{31}$

- R_{19} H, Halogen, einen unsubstituierten oder substituierten, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, $-SR_{31}$, $-S$ -Aryl, $-S$ -Hetaryl,
 R_{20} einen unsubstituierten oder substituierten, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, $-SR_{31}$, Aryl oder Hetaryl,
 R_{21} Wasserstoff, einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest oder einen Arylrest,
 R_{22} einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, $-SR_{31}$, $-S-(CH_2)_n-COOR_{32}$,
 R_{23} einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest oder eine unsubstituierte oder durch Hydroxy, Amino, Sulfamoyl, Carboxy oder Methoxycarbonyl substituierte Phenylgruppe,
 R_{24} einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, Aryl, Hetaryl, $-SR_{31}$ oder eine Acylaminogruppe,
 R_{25} H, einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, Aryl, eine Acylaminogruppe oder eine Benzylidenaminogruppe,
 B_{31} eine substituierten oder unsubstituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest,
 R_{32} einen substituierten oder unsubstituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest oder einen gegebenenfalls substituierten Arylrest
 m 1 oder 2 bedeuten und
 n 1 bis 4 bedeuten.

6. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß -L-B den Formeln:





entspricht, worin

k 1 oder 2

l 0, 1 oder 2,

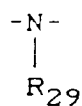
R₂₆ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, Nitro, Cyan, Alkylthio, Acylamino, Sulfamoyl, Alkoxycarbonylamino oder Amino,

R₂₇ Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Aralkyl,

R₂₈ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aralkyl, Alkoxy, Anilino, Acylamino, Ureido, Cyan, Sulfonamido, Aryl oder Carboxy,

R₂₉ Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl oder Aryl,

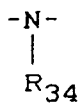
M -O- oder



R₃₀ Alkyl, Aralkyl, Aryl, Acyl, Hetaryl, Acylamino, -OR₃₃ oder -PO(OR₃₃)₂

R₃₃ Alkyl, Aryl oder Hetaryl,

Z -O-, -S- oder



R₃₄ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl und

R₃₅ Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeuten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 0741

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	EP-A-0 108 250 (FUJI PHOTO FILM) * Seite 5, Zeile 8 - Zeile 9 * * Seite 6, Zeile 7 - Zeile 9 * * Seite 23, Zeile 9 - Zeile 20; Ansprüche 1,6,7; Beispiel 1 * ---	1-6	G03C7/30
Y	EP-A-0 345 553 (AGFA-GEVAERT) * Seite 26, Zeile 50 - Zeile 5 * * Seite 28, Zeile 23 - Zeile 40 * * Seite 30, Zeile 20 - Seite 31, Zeile 10; Ansprüche 1-4; Beispiel 1 * ---	1-6	
A	EP-A-0 474 166 (KONICA) * Seite 51, Zeile 1 - Zeile 2; Beispiele 1,2 * -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			G03C
Recherchenort		Abchlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		19. Oktober 1994	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 : 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			